

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
7. Juni 2001 (07.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/40342 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 18/10,  
18/12, C09J 175/04

[DE/DE]; Bogenstrasse 1, 40724 Hilden (DE). LOHR,  
Christoph [DE/DE]; Am Wolfshahn 16, 42117 Wuppertal  
(DE). BRENGER, Andreas [DE/DE]; Volmerswerther  
Strasse 391, 40221 Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/11771

(22) Internationales Anmeldedatum:  
25. November 2000 (25.11.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BG, BR, BY, CA,  
CN, CZ, HU, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RO, RU,  
SG, SI, SK, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:  
199 57 351.4 29. November 1999 (29.11.1999) DE  
100 55 786.4 10. November 2000 (10.11.2000) DE

Veröffentlicht:  
— Mit internationalem Recherchenbericht.  
— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF  
AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf  
(DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KREBS, Michael

(54) Title: ADHESION PROMOTERS FOR MONOMER-FREE REACTIVE POLYURETHANES

(54) Bezeichnung: HAFTUNGSVERSTÄRKER FÜR MONOMERFREIE REAKTIVE POLYURETHANE

(57) Abstract: Polyurethane compositions are produced in a two-stage method. In a first step, a diol component with a molecular weight of less than 2000 is reacted with a monomeric diisocyanate with a molecular weight of less than 500 and the unreacted monomeric diisocyanate is removed from this reaction product. In a second step, the resulting high-molecular diisocyanate is reacted with a polyol to produce a reactive prepolymer with isocyanate and groups. The addition of polyisocyanates which are capable of migration and which have a substantially lower vapor pressure than diphenylmethanediisocyanate, improves the addition behavior of the invention polyurethane compositions. Reactive polyurethane compositions of this type are suitable for using as binding agents for reactive one or two component adhesives/sealants, which may optionally contain solvents. These compositions are also suitable for producing reactive hot melt adhesives when suitable polyols are selected. A substantial advantage of these compositions compared to known polyurethane compositions is the considerably lower proportion of monomeric diisocyanates with a molecular weight of less than 500.

(57) Zusammenfassung: Polyurethan-Zusammensetzungen werden in einem zweistufigen Verfahren hergestellt, wobei in einem ersten Schritt eine Diolkomponente mit einem Molekulargewicht kleiner als 2000 mit einem monomeren Diisocyanat mit einem Molekulargewicht kleiner als 500 umgesetzt wird und aus diesem Umsetzungsprodukt das nicht umgesetzte monomere Diisocyanat entfernt wird und dann in einem zweiten Schritt das so entstandene hochmolekulare Diisocyanat mit einem Polyol umgesetzt wird, so dass ein reaktives Prepolymer mit Isocyanat-Endgruppen entsteht. Ein Zusatz von migrationsfähigen Polyisocyanaten, die einen wesentlich niedrigeren Dampfdruck als Diphenylmethandiisocyanat aufweisen, verbessert das Haftverhalten der erfindungsgemässen Polyurethan-Zusammensetzungen. Derartige reaktive Polyurethan-Zusammensetzungen eignen sich zur Verwendung als Bindemittel für reaktive ein- oder zweikomponentige Kleb-/Dischstoffe, die ggf., lösungsmittelhaltig sein können. Weiterhin eignen sich diese Zusammensetzungen bei entsprechender Auswahl der Polyole zur Herstellung von reaktiven Schmelzklebstoffen. Wesentlicher Vorteil dieser Zusammensetzungen gegenüber bekannten Polyurethan-Zusammensetzungen ist der drastisch reduzierte Anteil an monomeren Diisocyanaten mit einem Molekulargewicht unter 500.



WO 01/40342 A1

## "Haftungsverstärker für monomerfreie reaktive Polyurethane"

---

Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen auf der Basis von Polyolen und hochmolekularen Diisocyanaten mit einem niedrigen Gehalt an monomeren Diisocyanaten, sowie deren Herstellung und deren Verwendung als Bindemittel für reaktive ein- oder zweikomponentige Kleb-/Dichtstoffe, reaktive Schmelzklebstoffe oder lösungsmittelhaltige Polyurethanklebstoffe.

Reaktive Polyurethan-Kleb-/Dichtstoffe, insbesondere einkomponentig-feuchtigkeitshärtende Systeme, enthalten in der Regel bei Raumtemperatur flüssige Polymere mit Urethangruppen, ggf. Harnstoffgruppen und reaktiven Isocyanatgruppen. Für viele Anwendungsfälle sind diese Zusammensetzungen lösungsmittelfrei und sehr hochviskos und/oder pastös, sie werden bei Raumtemperatur oder bei leicht erhöhter Temperatur zwischen etwa 50°C und etwa 100°C verarbeitet.

Reaktive, einkomponentige, feuchtigkeitshärtende Polyurethan-Schmelzklebstoffe sind feuchtigkeitshärtende bzw. feuchtigkeitsvernetzende Klebstoffe, die bei Raumtemperatur fest sind und in Form ihrer Schmelze als Klebstoff appliziert werden, und deren polymere Bestandteile Urethangruppen sowie reaktionsfähige Isocyanatgruppen enthalten. Durch das Abkühlen dieser Schmelze nach dem Auftrag und Fügen der zu verbindenden Substrat-Teile erfolgt zunächst eine rasche physikalische Abbindung des Schmelzklebstoffes durch dessen Erstarren. Daran schließt sich eine chemische Reaktion der noch vorhandenen Isocyanatgruppen mit Feuchtigkeit aus der Umgebung zu einem vernetzten unschmelzbaren Klebstoff an. Reaktive Schmelzklebstoffe auf der Basis von Isocyanat-terminierten Polyurethanprepolymeren sind z.B. bei H.F. Huber und H. Müller in „Shaping Reactive Hotmelts Using LMW Copolyesters“, Adhesives Age, November 1987, Seite 32 bis 35 beschrieben.

Kaschierklebstoffe können entweder ähnlich aufgebaut sein wie die reaktiven Schmelzklebstoffe oder sie werden als einkomponentige Systeme aus der Lösung in organischen Lösungsmitteln appliziert, eine weitere Ausführungsform besteht

aus zweikomponentigen Lösungsmittelhaltigen oder Lösungsmittelfreien Systemen, bei denen die polymeren Bestandteile der einen Komponente Urethangruppen sowie reaktionsfähige Isocyanatgruppen enthalten und, bei den zweikomponentigen Systemen, enthält die zweite Komponente Polymere bzw. Oligomere mit Hydroxylgruppen, Aminogruppen, Epoxigruppen und/oder Carboxylgruppen. Bei diesen zweikomponentigen Systemen werden die Isocyanat-gruppenhaltige Komponente und die zweite Komponente unmittelbar vor der Applikation gemischt, im Normalfall mit Hilfe eines Misch- und Dosiersystems.

Reaktive Polyurethan-Kleb-/Dichtstoffe zeichnen sich durch ein sehr hohes Leistungsprofil aus. Daher konnten in den letzten Jahren zunehmend neue Anwendungen für diese Kleb-/Dichtstoffe erschlossen werden. Zusammensetzungen für derartige Klebstoffe und/oder Dichtstoffe sind bereits aus sehr vielen Patentanmeldungen und sonstigen Veröffentlichungen bekannt.

Neben vielen Vorteilen weisen diese Polyurethan-Zusammensetzungen auch einige systembedingte Nachteile auf. Einer der gravierendsten Nachteile ist der Restmonomergehalt an Isocyanaten, insbesondere der flüchtigeren Diisocyanate. Kleb-/Dichtstoffe und insbesondere die Schmelzklebstoffe werden bei erhöhter Temperatur verarbeitet. Die Schmelzklebstoffe werden beispielsweise zwischen 100°C und 200°C verarbeitet, Kaschierklebstoffe zwischen Raumtemperatur und 150°C. Schon bei Raumtemperatur weisen flüchtige Isocyanate wie TDI oder IPDI einen nicht zu vernachlässigenden Dampfdruck auf. Dieser merkliche Dampfdruck ist insbesondere bei einem Sprühauftrag besonders gravierend, da hierbei signifikante Mengen an Isocyanatdämpfen über dem Applikationsobjekt auftreten können, die wegen ihrer reizenden und sensibilisierenden Wirkung toxisch sind. Daher müssen Schutzmaßnahmen zur Verhütung von Gesundheitsschäden für die mit der Verarbeitung beauftragten Personen ergriffen werden. Diese Maßnahmen, wie z.B. die Überwachungspflicht der Einhaltung der maximalen Arbeitsplatzkonzentration sind aufwendig. Insbesondere Absaugungsmaßnahmen der Dämpfe an der Entstehungs- und Austrittsstelle sind sehr kostenintensiv und

behindern zudem einige Auftragsverfahren, wie insbesondere den Sprühauftrag der reaktiven Polyurethan-Kleb-/Dichtstoffe.

Für die genannten Anwendungsfelder ist daher die Entwicklung von reaktiven Polyurethan-Zusammensetzungen mit einem drastisch reduzierten Anteil an monomeren Diisocyanaten in hohem Maße wünschenswert, da letztere zum Teil erst deren Einsatz bei vielen Applikationen ermöglicht, bei denen der Einsatz aus den oben erläuterten arbeitshygienischen Problemen bisher nicht möglich war.

Nach der Schulz-Flory-Statistik ist bei der Umsetzung von Diisocyanaten mit Isocyanatgruppen etwa gleicher Reaktivität mit hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen der verbleibende Gehalt an monomerem Diisocyanat im Reaktionsprodukt vom NCO/OH-Verhältnis der Reaktanden bei der Prepolymer-Synthese abhängig. Bei einem NCO/OH-Verhältnis von 2, wie es häufig für die Prepolymerzusammensetzung notwendig ist, verbleiben etwa 25% des eingesetzten monomeren Diisocyanates als Monomer im Prepolymer. Werden bei einer Prepolymer-Synthese z.B. 10 Gew.% Diphenylmethan-diisocyanat (MDI) bei einem NCO/OH-Verhältnis von 2 eingesetzt, so findet man in Übereinstimmung mit der oben genannten statistischen Abschätzung größenordnungsmäßig etwa 2 Gew.% monomeres MDI im Prepolymeren. Bei 150°C hat das reine MDI bereits einen Dampfdruck von 0,8 mbar, in Zusammensetzungen ist dieser Dampfdruck zwar nach Maßgabe des Raoult'schen Gesetzes niedriger, er ist aber immer noch oberhalb des arbeitshygienisch unbedenklichen Bereiches. Unter den oben beschriebenen Applikationsbedingungen, insbesondere bei einer großflächigen Applikation als Schmelzklebstoff in dünner Schicht, gelangen also erhebliche Mengen des Restmonomers in den darüber liegenden Luftraum und müssen durch Absaugung entfernt werden. Eine signifikante Absenkung des Monomergehaltes um eine Zehnerpotenz durch Verringerung des NCO/OH-Verhältnisses ist in der Praxis in aller Regel nicht durchführbar, weil das durchschnittliche Molekulargewicht dann exponentiell ansteigen würde und die daraus resultierenden Polyurethan-Zusammensetzungen extrem hochviskos würden und nicht mehr zu verarbeiten wären. In der Praxis geht man daher bei der Prepolymer-Synthese auch andere Wege. So wird beispielsweise

mit einem ausreichend hohen NCO/OH-Verhältnis synthetisiert und das monomere Diisocyanat nach der Prepolymerisierung in einem zweiten Schritt entfernt, dies kann beispielsweise durch Abdestillieren des nicht umgesetzten monomeren Diisocyanates im Vakuum geschehen oder durch nachträgliche chemische Bindung des monomeren Diisocyanates. So beschreibt die EP-A-316738 ein Verfahren zur Herstellung von Urethangruppen aufweisenden Polyisocyanaten mit einem Urethangruppen-freien Ausgangs-Diisocyanat von maximal 0,4 Gew.% durch Umsetzung von aromatischen Diisocyanaten mit mehrwertigen Alkoholen und anschließender Entfernung des nicht umgesetzten, überschüssigen Ausgangs-Diisocyanats, wobei die destillative Entfernung des überschüssigen Ausgangs Diisocyanat in Gegenwart eines Isocyanatgruppen aufweisenden aliphatischen Polyisocyanats durchgeführt wird.

Die EP-A-0393903 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Prepolymeren, bei dem in einem ersten Schritt monomeres Diisocyanat mit einem Polyol umgesetzt wird. Anschließend wird ein Katalysator in ausreichender Menge zugegeben, so daß ein erheblicher Teil der restlichen Isocyanat-Funktionalität in Allophanat-Funktionalität übergeführt wird. Nach Erreichen des theoretischen NCO-Gehaltes wird die Reaktion durch rasches Abkühlen und Zusatz von Salicylsäure abgestoppt.

Die WO-95/06124 beschreibt Polyurethan-Zusammensetzungen mit einem niedrigen Anteil an monomeren Diisocyanaten, die durch Umsetzung von Polyolen mit trifunktionellen Isocyanaten und ggf. Zusatz von monofunktionellen Kettenabbrechern hergestellt werden. Nachteilig bei diesem Verfahren ist die geringe Verfügbarkeit von trifunktionellen, niedermolekularen Isocyanaten, insbesondere die trifunktionellen Homologen des Diphenylmethan-diisocyanates sind kommerziell in reiner Form nicht erhältlich.

Die Arbeit von V.A. Kudishina und E.F. Morgunova, Sin. Fiz.-Khim. Polim. (1970), No. 7, 125-129 werden kalthärtende Polyurethanklebstoffe auf der Basis von hydroxifunktionellen Polyestern bzw. Polyethern und isocyanathaltigen Härtern beschrieben. Bei den isocyanathaltigen Härtern handelt es sich um

Umsetzungsprodukte des Toluyendiisocyanates (TDI) bzw. des Diphenylmethandiisocyanates (MDI) Ethylenglycol bzw. Glycerin. Es wird angegeben, daß diese Härterkomponenten zu einer wesentlichen Verminderung der Toxizität der Klebstoffe führt, obwohl diese noch eine Isocyanatmenge von 1,7 % im Luftraum der entsprechenden Versuchskammer erzeugen. Derartige Arbeitsplatzkonzentrationen an Isocyanaten sind nach heutigen arbeitshygienischen Standards in westlichen Industrieländern nicht mehr tolerierbar.

Trotz des vorgenannten Standes der Technik besteht also weiterhin Bedarf an verbesserten Polyurethan-Zusammensetzungen mit einem niedrigen Anteil an monomeren Diisocyanaten, die sich für den Einsatz als Kleb-/Dichtstoffe, insbesondere für reaktive Schmelzklebstoffe eignen. Dabei sollen insbesondere die eingesetzten Rohstoffe leicht und kostengünstig zugänglich sein und sich leicht umsetzen lassen und das Haftverhalten dem der konventionellen Schmelzklebstoffe zumindest ebenbürtig sein.

Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im Wesentlichen in der Bereitstellung von Umsetzungsprodukten aus Polyolen und hochmolekularen Diisocyanaten.

Eine weitere erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe besteht darin, daß den vorgenannten Umsetzungsprodukten aus Polyolen und hochmolekularen Diisocyanaten migrationsfähige Polyisocyanate zugesetzt werden, die einen wesentlich geringeren Dampfdruck haben als z.B. das monomere Diphenylmethandiisocyanat (MDI).

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung derartigen Umsetzungsprodukte aus Polyolen und hochmolekularen Diisocyanaten. Dabei wird in einem ersten Schritt die Diolkomponente mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (Zahlenmittel  $M_n$ ) kleiner als 2000, insbesondere kleiner als 1500 mit einem großen stöchiometrischen Überschuß an monomerem Diisocyanat mit einem Molekulargewicht kleiner als 500 zu einem

hochmolekularen Diisocyanat umgesetzt. Nach dieser Umsetzung wird, ggf. durch Zugabe eines Nichtlösers, das hochmolekulare Diisocyanat aus dem Reaktionsgemisch ausgefällt und durch Filtration oder Zentrifugieren von nicht umgesetztem Diisocyanat befreit. In einem nachfolgenden zweiten Schritt wird dieses hochmolekulare Diisocyanat mit einem Polyol umgesetzt, so daß ein reaktives Prepolymer mit Isocyanat-Endgruppen entsteht, das einen sehr geringen Gehalt an monomeren Diisocyanaten mit einem Molekulargewicht kleiner als 500 aufweist. In einer bevorzugten Ausführungsform wird diesem reaktiven Prepolymer mit sehr geringem Gehalt an monomeren flüchtigen Diisocyanaten anschließend mindestens ein migrationfähiges Polyisocyanat mit einem niedrigen Dampfdruck zugesetzt.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung derartiger Zusammensetzungen besteht darin, daß nach dem ersten Schritt der Umsetzung der Diolkomponente mit dem monomeren Diisocyanat, das überschüssige monomere Diisocyanat destillativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird oder durch selektive Extraktion aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird und danach in einem zweiten Schritt ebenfalls dieses hochmolekulare Diisocyanat mit einem Polyol zu einem reaktiven Prepolymer mit Isocyanat-Endgruppen umgesetzt wird. Auch bei einem derartig gereinigten Prepolymer mit Isocyanat-Endgruppen wird für erfindungsgemäße Klebstoffanwendungen in einer bevorzugten Ausführungsform mindestens ein migrationfähiges Polyisocyanat mit wesentlich geringerem Dampfdruck als MDI zugesetzt.

Monomere Diisocyanate im Sinne dieser Erfindung sind solche aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanate, deren Molekulargewicht kleiner als 500 ist. Beispiele für geeignete aromatische Diisocyanate sind alle Isomeren des Toluylendiisocyanats (TDI) entweder in isomerenreiner Form oder als Mischung mehrerer Isomere, Naphthalin-1,5-diisocyanat (NDI), Naphthalin-1,4-diisocyanat (NDI), Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI), Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat sowie Mischungen des 4,4'-Diphenylmethandiisocyanats mit dem 2,4'-Isomeren, Xylylen-diisocyanat (XDI), 4,4'-Diphenyl-dimethylmethandiisocyanat, Di- und Tetraalkyl-diphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Di-

benzyl-diisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat. Beispiele für geeignete cycloaliphatische Diisocyanate sind die Hydrierungsprodukte der vorgenannten aromatischen Diisocyanate wie z.B. das 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat ( $H_{12}MDI$ ), 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), Cyclohexan-1,4-diisocyanat, hydriertes Xylylen-diisocyanat ( $H_6XDI$ ), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, m- oder p-Tetramethylxylylendiisocyanat (m-TMXDI, p-TMXDI) und Dimerfettsäure-Diisocyanat. Beispiele für aliphatische Diisocyanate sind Tetramethoxybutan-1,4-diisocyanat, Butan-1,4-diisocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat (HDI), 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, Lysindiisocyanat sowie 1,12-Dodecandiisocyanat ( $C_{12}DI$ ).

Diese monomeren Diisocyanate werden in einem ersten Reaktionsschritt mit niedermolekularen Diolen zu hochmolekularen Diisocyanaten umgesetzt. Die hierfür verwendeten Diole haben ein durchschnittliches Molekulargewicht (Zahlenmittel  $M_n$ ) kleiner als 2000, vorzugsweise kleiner als 1500. Maßgeblich für das Zahlenmittel ist die OH-Zahl des Diols, bestimmt nach DIN 53240.

Grundsätzlich können hierfür alle linearen oder schwach verzweigten C2-C18-Alkandiole verwendet werden. Weiterhin können die niedermolekularen Polyether verwendet werden sowie niedermolekulare Alkoxylierungsprodukte von aromatischen Dihydroxyverbindungen (Diphenolen).

Konkrete Beispiele für die erfindungsgemäß zu verwendenden Diole sind Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2-Methylpropandiol, 1,6-Hexandiol, 2,4,4-Trimethylhexandiol-1,6, 2,2,4-Trimethylhexandiol-1,6, 1,4-Cyclohexandimethanol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, Dipropylenglycol, Tripropylenglycol, Tetrapropylenglycol, Poly(oxytetramethylen)glycol mit einem Molekulargewicht bis zu 650, Alkoxylierungsprodukte des Bisphenols A, Alkoxylierungsprodukte des Bisphenols F, der isomeren Dihydroxyanthracene, der isomeren Dihydroxynaphthaline, des Brenzkatechins, des Resorcins, des Hydrochinons mit bis zu 8 Alkoxy-Einheiten pro aromatischer Hydroxygruppe oder Mischungen der vorgenannten Diole.



Die Umsetzung der monomeren Diisocyanate mit den Diolen erfolgt dabei in an sich bekannter Weise, ggf. unter Zusatz von aprotischen Lösungsmitteln. Um die Bildung höherer Oligomere zu vermeiden, wird hierfür zweckmäßiger Weise ein hoher stöchiometrischer Überschuß an Diisocyanaten im Verhältnis zu den eingesetzten Diolen angewendet. Ggf. können an sich bekannte Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion zwischen der Isocyanatgruppe und der Alkoholgruppe eingesetzt werden. Dabei soll die Reaktion und das stöchiometrische Verhältnis von monomerem Diisocyanat und Diol so gewählt werden, daß möglichst ausschließlich ein 2:1 Addukt aus monomeren Diisocyanat und Diol entsteht und die Bildung höherer Oligomere weitgehend unterdrückt wird.

Nach Abschluß der Reaktion wird das Umsetzungsprodukt möglichst weitgehend von monomerem Diisocyanat befreit, das so entstandene hochmolekulare Diisocyanat im Sinne dieser Erfindung soll maximal 10, vorzugsweise max. 5 und insbesondere max. 2 Gew.-% monomeres Diisocyanat, bezogen auf das hochmolekulare Diisocyanat, enthalten. Der Gewichts-Anteil des monomeren Diisocyanates wird gaschromatographisch bestimmt. Der Reinigungsschritt kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen. Bei der Verwendung von niederen Alkandiolen hat es sich bewährt, die geringe Löslichkeit des hochmolekularen Diisocyanates in einigen Lösungsmitteln auszunutzen, in dem nach Abschluß der Diol/Diisocyanat-Reaktion ein Nichtlöser für das hochmolekulare Diisocyanat zugefügt wird, der gleichzeitig Löser für das monomere Diisocyanat ist. Dadurch wird das hochmolekulare Diisocyanat aus dem Reaktionsgemisch ausgefällt und durch Filtration oder durch Zentrifugieren von nicht umgesetzten monomerem Diisocyanat befreit. Dieses Verfahren ist insbesondere anzuwenden, wenn die schwerer flüchtigen monomeren Diisocyanate wie beispielsweise das MDI Verwendung finden sollen.

Nichtlöser sind dabei insbesondere unpolare aprotische organische Lösungsmittel wie z.B. Ethylacetat, Chlorbenzol, Xylol, Toluol, oder insbesondere Siedegrenzenbenzine.

Bei der Verwendung von flüchtigen monomeren Diisocyanaten wie z.B. TDI, TMXDI, IPDI, XDI kann das überschüssige monomere Diisocyanat auch destillativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Hierzu erfolgt die Destillation vorzugsweise im Vakuum mit Hilfe eines Dünnschichtverdampfers oder eines Dünnschichtverdampfers. Derartige Destillationsverfahren sind z.B. im Kunststoff-Handbuch Band 7, „Polyurethane,, G.W. Becker (Herausgeber), Hanser-Verlag, München, 3. Auflage 1993, Seite 425 beschrieben.

Eine weitere Möglichkeit der Entfernung des monomeren Diisocyanates aus dem Reaktionsgemisch ist die selektive Extraktion des monomeren Diisocyanates, beispielsweise unter Verwendung von überkritischem Kohlendioxyd oder anderen überkritischen aprotischen Lösungsmitteln. Dieses Extraktionsverfahren ist beispielsweise aus der WO-97/46603 bekannt.

Das derartig hergestellte monomerenfreie bzw. monomerenarme hochmolekulare Diisocyanat wird in einem zweiten Reaktionsschritt in an sich bekannter Weise mit Polyolen zu Prepolymeren umgesetzt. Dabei beträgt das NCO/OH-Verhältnis 1,2:1 - 5:1. Da das hochmolekulare Diisocyanat bereits weitestgehend monomerenfrei ist, können im zweiten Reaktionsschritt auch höhere NCO/OH-Verhältnisse bis 10:1 verwendet werden.

Als Polyole können dabei eine Vielzahl von höhermolekularen Polyhydroxyverbindungen verwendet werden. Als Polyole eignen sich vorzugsweise die bei Raumtemperatur flüssigen, glasartig fest/amorphen oder kristallinen Polyhydroxyverbindungen mit zwei bzw. drei Hydroxylgruppen pro Molekül im Molekulargewichts-Bereich von 400 bis 20000, vorzugsweise im Bereich von 1000 bis 6000. Beispiele sind di- und/oder trifunktionelle Polypropylenglycole, es können auch statistische und/oder Blockcopolymere des Ethylenoxids und Propylenoxids eingesetzt werden. Eine weitere Gruppe von vorzugsweise einzusetzenden Polyethern sind die Polytetramethylenglykole (Poly(oxytetramethylen)glycol, Poly-THF), die z.B. durch die saure Polymerisation von Tetrahydrofuran hergestellt werden, dabei liegt der Molekulargewichts-

Bereich der Polytetramethylenglykole zwischen 600 und 6000, vorzugsweise im Bereich von 800 bis 5000.

Weiterhin sind als Polyole die flüssigen, glasartig amorphen oder kristallinen Polyester geeignet, die durch Kondensation von Di- bzw. Tricarbonsäuren, wie z.B. Adipinsäure, Sebacinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, Korksäure, Undecandisäure, Dodecandisäure, 3,3-Dimethylglutarsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Dimerfettsäure oder deren Mischungen mit niedermolekularen Diolen bzw. Triolen wie z.B. Ethylenglycol, Propylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Dipropylenglycol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-dodecandiol, Dimerfettalkohol, Glycerin, Trimethylolpropan oder deren Mischungen hergestellt werden können.

Eine weitere Gruppe der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyole sind die Polyester auf der Basis von  $\epsilon$ -Caprolacton, auch "Polycaprolactone" genannt.

Es können aber auch Polyesterpolyole oleochemischer Herkunft verwendet werden. Derartige Polyesterpolyole können beispielsweise durch vollständige Ringöffnung von epoxidierten Triglyceriden eines wenigstens teilweise olefinisch ungesättigte Fettsäure-enthaltenden Fettgemisches mit einem oder mehreren Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen und anschließender partieller Umesterung der Triglycerid-Derivate zu Alkylesterpolyolen mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest hergestellt werden. Weitere geeignete Polyole sind Polycarbonat-Polyole und Dimerdiole (Fa. Henkel) sowie Rizinusöl und dessen Derivate. Auch die Hydroxyfunktionellen Polybutadiene, wie sie z.B. unter dem Handelsnamen "Poly-bd" erhältlich sind, können für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Polyole eingesetzt werden.

Weiterhin eignen sich als Polyole lineare und/oder schwach verzweigte Acrylester-Copolymer-Polyole, die beispielsweise durch die radikalische Copolymerisation von Acrylsäureestern, bzw. Methacrylsäureestern mit Hydroxyfunktionellen Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure-Verbindungen wie Hydroxyethyl(meth)acrylat oder Hydroxypropyl(meth)acrylat hergestellt werden können. Wegen dieser Herstellungsweise sind die Hydroxylgruppen bei diesen Polyolen in der Regel statistisch verteilt, so daß es sich hierbei entweder um lineare oder schwach verzweigte Polyole mit einer durchschnittlichen OH-

Funktionalität handelt. Obwohl für die Polyole die difunktionellen Verbindungen bevorzugt sind, können auch, zumindest in untergeordneten Mengen, höherfunktionelle Polyole verwendet werden.

Die Auswahl des Polyols oder der Polyole richtet sich dabei nach der Verwendungsart dieser Kleb-/Dichtstoff-Zusammensetzung. Bei hochviskosen oder pastösen flüssigen Kleb-/Dichtstoffen werden vorzugsweise zumindest überwiegend flüssige Polyole eingesetzt. Bei zweikomponentigen Kleb-/Dichtstoffen kann dabei die eine Komponente ein Prepolymer mit reaktiven Isocyanat-Endgruppen aus den Polyolen enthalten und die zweite Komponente ein hydroxyfunktionelles Polyol oder hydroxyfunktionelles Polyurethan. Es kann aber auch das hochmolekulare Diisocyanat als Härter für eine hydroxyfunktionelle Komponente verwendet werden, wobei die hydroxyfunktionelle Komponente entweder eines oder mehrerer der vorgenannten Polyole oder ein hydroxylgruppenhaltigen Polyurethanprepolymer enthält.

Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Polyurethan-Zusammensetzungen als reaktive Schmelzklebstoffe werden die Polyolkomponenten so ausgewählt, daß die Zusammensetzung bei Raumtemperatur fest ist. Dies kann einerseits dadurch geschehen, daß feste amorphe und/oder feste kristalline Polyhydroxyverbindungen eingesetzt werden, es kann jedoch auch dadurch geschehen, daß ein erheblicher Anteil an kurzkettigen Polyhydroxyverbindungen mit verwendet wird, da durch die hohe Konzentration an Urethangruppierungen diese Zusammensetzungen ebenfalls bei Raumtemperatur fest sind. Auswahlkriterien für die Polyole finden sich z.B. in dem vorgenannten Aufsatz von H. F. Huber und H. Müller.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können ggf. zusätzlich Katalysatoren enthalten, die die Bildung des Polyurethanprepolymeren bei seiner Herstellung beschleunigen und/oder die die Feuchtigkeitsvernetzung nach der Applikation des Kleb-/Dichtstoffes beschleunigen. Als erfindungsgemäß einsetzbare Katalysatoren eignen sich z.B. die metallorganische Verbindungen des Zinns, Eisens, Titans oder Wismuts wie Zinn(II)salze von Carbonsäuren, z.B.

Zinn-II-acetat, -ethylhexoat und -diethylhexoat verwendet werden. Eine weitere Verbindungsklasse stellen die Dialkyl-Zinn(IV)-Carboxylate dar. Die Carbonsäuren haben 2, vorzugsweise wenigstens 10, insbesondere 14 bis 32 C-Atome. Es können auch Dicarbonsäuren eingesetzt werden. Als Säuren seien ausdrücklich genannt: Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Pimelinsäure, Terephthalsäure, Phenyllessigsäure, Benzoesäure, Essigsäure, Propionsäure sowie 2-Ethylhexan-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure. Konkrete Verbindungen sind Dibutyl- und Dioctyl-zinndiacetat, -maleat, -bis-(2-ethylhexoat), -dilaurat, Tributylzinnacetat, Bis( $\beta$ -methoxycarbonyl-ethyl)zinndilaurat und Bis( $\beta$ -acetyl-ethyl)zinndilaurat.

Auch Zinnoxide und -sulfide sowie -thiolate sind brauchbar. Konkrete Verbindungen sind: Bis(tributylzinn)oxid, Bis(trioctylzinn)oxid, Dibutyl- und Dioctylzinn-bis(2-ethyl-hexylthiolat) Dibutyl- und Dioctylzinndidodecylthiolat, Bis( $\beta$ -methoxycarbonyl-ethyl)zinndidodecylthiolat, Bis( $\beta$ -acetyl-ethyl)zinn-bis(2-ethyl-hexylthiolat), Dibutyl- und Dioctylzinndidodecylthiolat, Butyl- und Octylzinn-tris(thioglykolsäure-2-ethylhexoat), Dibutyl- und Dioctylzinn-bis(thioglykolsäure-2-ethylhexoat), Tributyl- und Trioctylzinn(thioglykolsäure-2-ethylhexoat) sowie Butyl- und Octylzinn-tris(thioethylenglykol-2-ethylhexoat), Dibutyl- und Dioctylzinn-bis(thioethylenglykol-2-ethylhexoat), Tributyl- und Trioctylzinn(thioethylenglykol-2-ethylhexoat) mit der allgemeinen Formel  $R_{n+1}Sn(SCH_2CH_2OCOC_8H_{17})_{3-n}$ , wobei R eine Alkylgruppe mit 4 bis 8 C-Atomen ist, Bis( $\beta$ -methoxycarbonyl-ethyl)zinn-bis(thioethylenglykol-2-ethylhexoat), Bis( $\beta$ -methoxycarbonyl-ethyl)-zinn-bis(thioglykolsäure-2-ethylhexoat), und Bis( $\beta$ -acetyl-ethyl)zinn-bis(thioethylenglykol-2-ethylhexoat) und Bis( $\beta$ -acetyl-ethyl)zinn-bis(thioglykolsäure-2-ethylhexoat).

Zusätzlich geeignet sind auch aliphatische tertiäre Amine insbesondere bei cyclischer Struktur. Unter den tertiären Aminen sind auch solche geeignet, die zusätzlich noch gegenüber den Isocyanaten reaktive Gruppen tragen, insbesondere Hydroxyl- und/oder Aminogruppen. Konkret genannt seien: Dimethylmonoethanolamin, Diethylmonoethanolamin, Methylethylmonoethanolamin, Triethanolamin, Trimethanolamin, Tripropanolamin, Tributanolamin, Trihexa-

nolamin, Tripentanolamin, Tricyclohexanolamin, Diethanolmethylamin, Diethanolethylamin, Diethanolpropylamin, Diethanolbutylamin, Diethanolpentylamin, Diethanolhexylamin, Diethanolcyclohexylamin, Diethanolphenylamin sowie deren Ethoxylierungs- und Propoxylierungs-Produkte, Diaza-bicyclo-octan (DABCO), Triethylamin, Dimethylbenzylamin (Desmorapid DB, BAYER), Bisdimethylaminoethylether (Calalyst A 1, UCC), Tetramethylguanidin, Bisdimethylaminomethyl-phenol, 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol, 2-Dimethylaminoethyl-3-dimethylaminopropylether, Bis(2-dimethylaminoethyl)ether, N,N-Dimethylpiperazin, N-(2-hydroxyethoxyethyl)-2-azanorbornane, oder auch ungesättigte bicyclische Amine, z. B. Diazabicycloundecen (DBU) sowie Texacat DP-914 (Texaco Chemical), N,N,N,N-Tetramethylbutan-1,3-diamin, N,N,N,N-Tetramethylpropan-1,3-diamin und N,N,N,N-Tetramethylhexan-1,6-diamin. Die Katalysatoren können auch in oligomerisierter oder polymerisierter Form vorliegen, z.B. als N-methyliertes Polyethylenimin.

Ganz besonders bevorzugte Katalysatoren sind jedoch die Derivate des Morpholins. Konkrete Beispiele für geeignete Morpholino-Verbindungen sind Bis(2-(2,6-dimethyl-4-morpholino) ethyl)-(2-(4-morpholino) ethyl) amin, Bis(2-(2,6-dimethyl-4-morpholino) ethyl)-(2-(2,6-diethyl-4-morpholino) ethyl) amin, Tris(2-(4-morpholino) ethyl) amin, Tris(2-(4-morpholino) propyl) amin, Tris(2-(4-morpholino) butyl) amin, Tris(2-(2,6-dimethyl-4-morpholino) ethyl) amin, Tris(2-(2,6-diethyl-4-morpholino) ethyl) amin, Tris(2-(2-methyl-4-morpholino) ethyl) amin oder Tris(2-(2-ethyl-4-morpholino) ethyl) amin, Dimethylaminopropylmorpholin, Bis-(morpholinopropyl)-methylamin, Diethylaminopropylmorpholin, Bis-(morpholinopropyl)-ethylamin, Bis-(morpholinopropyl)-propylamin, Morpholinopropylpyrrolidon oder N-Morpholinopropyl-N'-methyl-piperazin, Dimorpholinodiethylether (DMDEE) oder Di-2,6-dimethylmorpholinoethyl)ether.

Die vorgenannten Morpholin-Derivate weisen eine besonders hohe katalytische Aktivität, insbesondere der Wasser- (Feuchtigkeits-) Isocyanat-Reaktion, auf. Deshalb sind bereits sehr niedrige Katalysatorkonzentrationen hocheffizient für Vernetzung bzw. Aushärtung der Klebstoffe, die Konzentrationen des Katalysators in der Klebstoff-Formulierung können zwischen 0,001 und 2 Gew.%, vorzugsweise zwischen 0,02 und 0,9 Gew.% liegen.

Weiterhin kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung ggf. zusätzlich Stabilisatoren, haftvermittelnde Zusätze wie klebrigmachende Harze, Füllstoffe, Pigmente, Weichmacher und/oder Lösungsmittel enthalten.

Als "Stabilisatoren" im Sinne dieser Erfindung sind einerseits Stabilisatoren zu verstehen, die eine Viskositätsstabilität des Polyurethanprepolymeren während der Herstellung, Lagerung bzw. Applikation bewirken. Hierfür sind z.B. monofunktionelle Carbonsäurechloride, monofunktionelle hochreaktive Isocyanate, aber auch nicht-korrosive anorganische Säuren geeignet, beispielhaft seien genannt Benzoylchlorid, Toluolsulfonylisocyanat, Phosphorsäure oder phosphorige Säure. Des weiteren sind als Stabilisatoren im Sinne dieser Erfindung Antioxidantien, UV-Stabilisatoren oder Hydrolyse-Stabilisatoren zu verstehen. Die Auswahl dieser Stabilisatoren richtet sich zum einen nach den Hauptkomponenten der Zusammensetzung und zum anderen nach den Applikationsbedingungen sowie den zu erwartenden Belastungen des ausgehärteten Produktes. Wenn das Polyurethanprepolymer überwiegend aus Polyetherbausteinen aufgebaut ist, sind hauptsächlich Antioxidantien, ggf. in Kombination mit UV-Schutzmitteln, notwendig. Beispiele hierfür sind die handelsüblichen sterisch gehinderten Phenole und/oder Thioether und/oder substituierten Benzotriazole oder die sterisch gehinderten Amine vom Typ des HALS ("Hindered Amine Light Stabilizer").

Bestehen wesentliche Bestandteile des Polyurethanprepolymers aus Polyesterbausteinen, können Hydrolyse-Stabilisatoren, z.B. vom Carbodiimid-Typ, eingesetzt werden.

Werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Schmelzklebstoffe, Kaschierklebstoffe oder Kleb-/Dichtstoffe eingesetzt, so können diese noch klebrigmachende Harze, wie z.B. Abietinsäure, Abietinsäureester, Terpenharze, Terpenphenolharze oder Kohlenwasserstoffharze sowie Füllstoffe (z.B. Silikate, Talk, Calciumcarbonate, Tone oder Ruß), Weichmacher (z.B. Phthalate) oder Thixotropiermittel (z.B. Bentone, pyrogene Kieselsäuren, Harnstoffderivate, fibrillierte oder Pulp-Kurzfasern) oder Farbpasten bzw. Pigmente enthalten.

Als haftungsverstärkende Zusätze in der erfindungsgemäßen Ausführungsform eignen sich insbesondere migrationsfähige Polyisocyanate, wobei diese einen wesentlich geringeren Dampfdruck als MDI aufweisen sollen.

Als migrationsfähige, haftungsverstärkende Polyisocyanate mit wesentlich

geringerem Dampfdruck als MDI kommen dabei hauptsächlich Triisocyanate in Frage wie zum Beispiel der Thiophosphor-säure-tris-(p-Isocyanato-Phenylester), das Triphenylmethan-4,4',4"-Triisocyanat sowie insbesondere die verschiedenen isomeren trifunktionellen Homologen des Diphenylmethandiisocyanats (MDI). Zu den letzteren gehören hauptsächlich das Isocyanato-bis-((4-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, das 2-Isocyanato-4-((3-Isocyanatophenyl)methyl)-1-((4-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, das 4-Isocyanato-1,2-bis((4-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, das 1-Isocyanato-4-((2-Isocyanatophenyl)methyl)-2-((3-Isocyanatophenyl)methyl)benzol, das 4-Isocyanato- $\alpha$ -1-(o-Isocyanatophenyl)- $\alpha$ -3(p-Isocyanatophenyl)-m-Xylol, das 2-Isocyanato-(o-Isocyanatophenyl)- $\alpha'$ -(p-Isocyanatophenyl)m-Xylol, das 2-Isocyanato-1,3-bis((2-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, das 2-Isocyanato-1,4-bis((4-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, das Isocyanato-bis((Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, das 1-Isocyanato-2,4-bis((bis((4-Isocyanatophenyl) methyl)-benzol sowie deren Mischungen, gegebenenfalls mit einem geringfügigem Anteil an höherfunktionellen Homologen. Da die trifunktionellen Homologen des Diphenylmethandiisocyanates analog zum Diphenylmethandiisocyanat durch Kondensation von Formaldehyd mit Anilin mit nachfolgender Phosgenierung hergestellt werden, sind im technischen Gemisch der trifunktionellen Homologen des MDI auch noch Anteile an Diisocyanat vorhanden, dieser darf jedoch nicht mehr als 20 Gew. %, bezogen auf die Triisocyanatmischung, betragen und der Anteil an tetra- bzw. höherfunktionellen Isocyanaten nicht mehr als 25 Gew. %.

Weiterhin sind als Triisocyanate auch Addukte aus Diisocyanaten und niedermolekularen Triolen geeignet, insbesondere die Addukte aus aromatischen Diisocyanaten und Triolen wie zum Beispiel Trimethylolpropan oder Glycerin. Auch bei diesen Addukten gelten die oben genannten Einschränkungen bezüglich des Diisocyanatgehaltes und der höherfunktionellen Bestandteile.

Auch aliphatische Triisocyanate wie zum Beispiel das Biuretisierungsprodukt des Hexamethylendiisocyanates (HDI) oder das Isocyanuratisierungsprodukt des HDI oder auch die gleichen Trimerisierungsprodukte des Isophorondiisocyanats (IPDI) sind für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geeignet, sofern der Anteil an Diisocyanaten <1 Gew. % beträgt und der Anteil an tetra- bzw. höherfunktionellen Isocyanaten nicht mehr als 25 Gew. % ist.



Wegen ihrer guten Verfügbarkeit sind dabei die vorgenannten Trimerisierungsprodukte des HDI und des IPDI besonders bevorzugt .

Die vorgenannten migrationsfähigen Polyisocyanate können dabei entweder direkt bei der Prepolymersynthese mitverwendet werden, sie können jedoch unmittelbar im Anschluß an die Prepolymersynthese in einer sogenannten "Eintopfreaktion" in das noch im Reaktionskessel befindliche Prepolymergemisch eingearbeitet werden. Eine weitere Möglichkeit besteht in einer separaten Zumischung der haftungsverstärkenden, migrationsfähigen Polyisocyanate bei einem späteren Formulierungsschritt.

Bei der Verwendung als Kaschierklebstoff kann zum Erreichen bestimmter zusätzlicher Eigenschaften, wie thermischer und chemischer Beständigkeit noch ein Zusatz von Epoxidharzen, Phenolharzen, Novolaken, Resolen oder Melaminharzen und ähnliches notwendig sein. Außerdem können in diesem Falle die Prepolymeren auch in Lösung hergestellt werden, vorzugsweise in polaren, aprotischen Lösungsmitteln. Die bevorzugten Lösungsmittel haben dabei einen Siedebereich von etwa 50°C bis 140°C. Obwohl auch halogenierte Kohlenwasserstoffe geeignet sind, werden ganz besonders Ethylacetat, Methylethylketon (MEK) oder Aceton bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Kleb-/Dichtstoffzusammensetzungen lassen sich wie die üblichen bekannten Polyurethan-Kleb-/Dichtstoffe einsetzen als reaktiver ein- oder zweikomponentiger Kleb-/Dichtstoff, als reaktiver Schmelzklebstoff oder als lösungsmittelhaltiger Klebstoff in ein- oder zweikomponentiger Form. Wesentlicher Vorteil gegenüber den bekannten Polyurethan-Kleb-/Dichtstoffen der signifikant niedriger Anteil an arbeitshygienisch bedenklichen monomeren Diisocyanaten mit einem Molekulargewicht unterhalb 500.

### Beispiele

#### 1. Herstellung von hochmolekularen Diisocyanaten

Die monomeren Diisocyanate wurden in Ethylacetat vorgelegt und auf 50°C aufgeheizt. Anschließend wurde die Heizung abgestellt und das entsprechende

Diol wurde innerhalb von 10 Minuten zudosiert. Aufgrund der Reaktionswärme heizte sich das Reaktionsgemisch auf ca. 60°C auf. Nach 15 Minuten Reaktionszeit wurde der Ansatz auf 80°C aufgeheizt. Weitere 15 Minuten später wurde der Katalysator zugegeben und die Reaktion weitere 30 Minuten fortgeführt. Als Fällungsmittel für das hochmolekulare Diisocyanat wurden Ethylacetat, Chlorbenzol, Benzin, Aceton, n-Heptan und eingesetzt. Die Eigenschaften der hochmolekularen Diisocyanate sind in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführt:

24.11.2000

H 4189/4856 PCT

Tabelle 1:

| Beispiel | Monomeres Diisocyanat | Diol <sup>1)</sup> | molares Verhältnis | Lösungsmittel | Katalysator <sup>2)</sup> | Aufarbeitung <sup>3)</sup> | Monomergehalt | NCO-Gehalt |
|----------|-----------------------|--------------------|--------------------|---------------|---------------------------|----------------------------|---------------|------------|
| 1        | MDI                   | Ethylenglycol      | 10:2               | Ethylacetat   | 2 Tr.DBTL                 | A1                         | < 0,5 %       | 14,1 %     |
| 2        | MDI                   | NPG                | 10:1               | Ethylacetat   | 2 Tr.DBTL                 | A2                         | < 0,8 %       | 13,0 %     |
| 3        | MDI                   | Diethylenglycol    | 10:1               | Ethylacetat   | 2 Tr.DBTL                 | A1                         | < 0,5 %       | 13,0 %     |
| 4        | MDI                   | 1,3 Propandiol     | 10:1               | Ethylacetat   | 2 Tr.DBTL                 | A1                         | < 0,5 %       | 13,9 %     |
| 5        | MDI                   | NPG                | 10:1               | Xylol         | -                         | A1                         | < 0,5 %       | 13,1 %     |
| 6        | MDI                   | HPN                | 10:1               | Ethylacetat   | 2 Tr.DBTL                 | A1                         | < 0,6 %       | 11,0 %     |
| 7        | MDI                   | Diethylenglycol    | 10:2               | Ethylacetat   | 2 Tr.DBTL                 | A3                         | < 0,5 %       | 12,7 %     |
| 8        | MDI                   | HPN                | 10:2               | Ethylacetat   | -                         | A4                         | < 0,5 %       | 10,7 %     |
| 9        | TDI                   | Ethylenglycol      | 10:1               | Ethylacetat   | 2 Tr.DBTL                 | A5                         | < 0,6 %       | 19,7 %     |
| 10       | MDI                   | 1,2-Propylenglykol | 10:4               | Ethylacetat   | DBTL                      | A6                         | < 0,8 %       | 13,2 %     |
| 11       | MDI                   | 1,2-Propylenglykol | 10:2               | Ethylacetat   | DBTL                      | A7                         | < 0,6 %       | 13,9 %     |
| 12       | MDI                   | 1,2-Propylenglykol | 10:2               | Ethylacetat   | DBTL                      | A8                         | < 0,6 %       | 19,2 %     |

Anmerkungen zur Tabelle:

- 1) NPG: Neopentylglycol, HPN: Hydroxypivalinsäureneopentylglycolester
- 2) Tr.: Tropfen, DBTL: Dibutylzinndilaurat
- 3) Aufbereitungsverfahren:
  - A1: Isolierung nach Ausfällung des Reaktionsgemisches während der Synthese
  - A2: wie A1, anschließend Auskristallisation im Kühlschrank zur Vervollständigung der Fällung
  - A3: wie A1, Filtrat mit Hexan ausgefällt
  - A4: Auskristallisation im Kühlschrank, Fällung mit Hexan
  - A5: wie A1, anschließend Filtrat mit Hexan behandelt
  - A6: mit Benzin ausgefällt und gewaschen
  - A7: mit Benzin ausgefällt und gewaschen und mit Chlorbenzol gewaschen

Wie aus der Tabelle ersichtlich, lassen sich durch nachträgliches Umkristallisieren/Waschen des hochmolekularen Diisocyanates in aprotischen Lösungsmitteln die Monomerreste auf unter 0,5 Gew.% reduzieren.

**2. Umsetzung der hochmolekularen Diisocyanate mit Polyolen**Beispiel 13:

Das hochmolekulare Diisocyanat des Beispiels 11 wurde nach bekannter Art mit dem hydroxifunktionellen Polyester Dynacoll 7380 (Fa. Creanova, Polyester aus Dodecandisäure und 1,6-Hexandiol, OH-Zahl 30) umgesetzt (Kennzahl 2,2). Das so entstandene PU-Prepolymer hatte einen NCO-Gehalt von 1,97 Gew.% (theoretisch 2,01 Gew.%) und eine Viskosität von 24,8 Pa.s bei 130°C. Der Restmonomergehalt betrug < 0,1 Gew.%. Dieses Produkt zeigte gute Eigenschaften als reaktiver Schmelzklebstoff.

Beispiel 14:

Analog zu Beispiel 13 wurde das hochmolekulare Diisocyanat des Beispiels 12 mit Dynacoll 7380 umgesetzt (Kennzahl 2,2). NCO-Gehalt 2,1 Gew.% (theoretisch

Gew.%. Auch dieses Produkt zeigte gute Eigenschaften als reaktiver Schmelzklebstoff.

Beispiel 15 (Vergleich):

Zum Vergleich wurde ein Standard-Prepolymer für einen PU-Schmelzklebstoff aus 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit Dynacoll 7380 umgesetzt (Kennzahl 2,2). NCO-Gehalt 2,31 Gew.% (theoretisch 2,35 Gew.%) Viskosität 4,5 Pa.s bei 130°C. Der Restmonomergehalt wurde zu 2,8 Gew.% bestimmt.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen haben zwar im Vergleich zum Vergleichsprodukt eine etwas höhere Schmelzviskosität, dies beeinträchtigt jedoch nicht Ihren Einsatz als Schmelzklebstoff. Der wesentliche Vorteil gegenüber dem Stand der Technik ist der wesentlich reduzierte Gehalt an monomerem Diisocyanat im erfindungsgemäßen Schmelzklebstoff.

Beispiel 16:

In analoger Weise wurde aus einem Polypropylenglycol mit  $M_n = 880$  und Diphenylmethandiisocyanat ein hochmolekulares Diisocyanat hergestellt, aus dem anschließend das monomere MDI soweit entfernt wurde, daß ein Restmonomer - Gehalt von 0,1 % resultierte. Aus 100 Teilen einer Polyolmischung für einen Standardpolyurethanschmelzklebstoff (QR 6202, Fa. Henkel) mit einer gemittelten OH-Zahl von 32,5 und 76,5 Teilen des vorgenannten hochmolekularen Diisocyanats wurde ein Schmelzklebstoff hergestellt.

Beispiel 17:

In analoger Weise wurden aus 100 Teilen einer Polyolmischung mit einer gemittelten Hydroxylzahl 32,5, 6 Teilen Ethylenvinylacetat-Copolymer, (Vinylacetatgehalt 28 % ) und 66,7 Teilen des vorgenannten hochmolekularen Diisocyanates ein Schmelzklebstoff hergestellt.

Beispiel 18:

In den Schmelzklebstoff gemäß Beispiel 16 wurden nachträglich 2 Gew.% Tris-(6-Isocyanatohexyl)-Isocyanurat - HDI Trimer, Restmonomergehalt 0,2 % - eingearbeitet.

Beispiel 19:

Analog zu Beispiel 18 wurde in den Schmelzklebstoff des Beispiels 2, 2 Gew.% HDI - Trimer eingearbeitet.

Anwendungstechnische Eignungstests

Die Schmelzklebstoffe der Beispiele 16 und 18 wurden im Vergleich zu einem Standardschmelzklebstoffen des Standes der Technik (PURMELT QR 6202, Fa. Henkel), Vergleichsbeispiel 21, auf ihre Eignung zur Folienummantelung von MDF\* (Mitteldichte Faser) getestet. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

| <b>Verarbeitung:</b>   | <b>Beispiel 16</b> | <b>Beispiel 21</b> |
|------------------------|--------------------|--------------------|
| Walzentemperatur: [°C] | 150                | 150                |
| Fadenziehen:           | sehr gut           | sehr gut           |
| Benetzung:             | 1-2                | 1-2                |
| Benetzungsbild:        | 1-2                | 1-2                |
| Sonstiges:             |                    |                    |

| <b>Abprüfung:</b>            | <b>Beispiel 16</b> | <b>Beispiel 21</b> |
|------------------------------|--------------------|--------------------|
| Anfangsfestigkeit PVC-Folie: | 3,5                | 3,88               |
| Anfangsfestigkeit Furnier:   | 2,5                | 2,75               |
| Anfangsfestigkeit CPL:       | 2,75               | 3,0                |
| Adhäsion PVC-Folie:          | 1,75               | 1,75               |
| Adhäsion Furnier:            | 1,75               | 1,75               |
| Adhäsion CPL:                | 1,75               | 1,75               |
| Wärmestand PVC-Folie: [°C]   | 148,2              | >150               |
| Wärmestand Furnier: [°C]     | 150,0              | >150               |
| Wärmestand CPL: [°C]         | 148,2              | >150               |
| Kältestand PVC-Folie: [°C]   | <-30               | <-30               |
| Kältestand Furnier: [°C]     | <-30               | <-30               |

|                      |      |      |
|----------------------|------|------|
| Kältestand CPL: [°C] | <-30 | <-30 |
|----------------------|------|------|

Dabei erfolgte die Beurteilung der Festigkeiten nach dem Schulnotensystem mit 1=sehr gut bis 5=mangelhaft.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, werden die Anfangsfestigkeiten des Klebstoffes gemäß Beispiel 16 als signifikant besser beurteilt, als die eines handelsüblichen Schmelzklebstoffes für den gleichen Anwendungsfall. Lediglich die Wärmestandfestigkeit ist niedriger als beim herkömmlichen Schmelzklebstoff.

Bei Verwendung des erfindungsgemäßen Klebstoffes gemäß Beispiel 18 ist die Anfangsfestigkeit gegenüber dem Vergleichsbeispiel 21 ebenfalls deutlich besser, die Endfestigkeit, d.h. die Wärmestandfestigkeit erreicht Werte > 150 °C und beinhaltet damit eine deutliche Verbesserung gegenüber dem Beispiel 16. D.h. hier ist sowohl die Forderung nach einem sehr niedrigen Gehalt an flüchtigen niedermolekularen Diisocyanaten erfüllt, als auch gutes Haftungs- und Wärmestandverhalten.

Für eine Fensterprofilummantelung (geprimertes PVC-Profil mit PVC-Folie) wurden Schmelzklebstoffe des Beispiels 17 und 19 mit einem Schmelzklebstoff des Standes der Technik für diese Anwendung vergleichend getestet. Bei dem handelsüblichen Schmelzklebstoff des Standes der Technik handelte es sich um PURMELT QR 5300 (Fa. Henkel), Vergleichsversuch 20. Die Testergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3

| Beispiel | Profiltemperatur [°C] | Schälfestigkeit [N/mm] nach |     |     |     |        |        |
|----------|-----------------------|-----------------------------|-----|-----|-----|--------|--------|
|          |                       | 10 min                      | 1 h | 4 h | 1 d | 2 d    | 7 d    |
| 17       | 20                    | 0,3                         | 0,4 | 0,8 | 2,8 | 2,9    | 3,1    |
| 19       | 20                    | 0,7                         | 1,7 | 1,7 | 3,2 | 3,7 FR | 4,2 FR |
| 20       | 20                    | <0,1                        | 0,1 | 0,9 | 2,7 | 4,3 FR | 4,7 FR |
| 17       | 53                    | 0,6                         | 0,9 | 1,0 | 3,2 | 2,9    | 3,1    |
| 19       | 50                    | 1,5                         | 1,9 | 1,7 | 3,2 | 3,6 FR | 4,3 FR |

|    |    |     |     |     |        |        |        |
|----|----|-----|-----|-----|--------|--------|--------|
| 20 | 50 | 1,1 | 1,3 | 1,4 | 3,6 FR | 3,9 FR | 3,8 FR |
|----|----|-----|-----|-----|--------|--------|--------|

Bewertung der Ergebnisse:

Der Schmelzklebstoff gemäß Beispiel 17 zeigt sehr gute Verarbeitungseigenschaften, gute Benetzung auf den Substraten, Fadenziehen beim Schälen und eine etwas höhere Anfangsschälfestigkeit als das Vergleichsbeispiel 20 des Standes der Technik. Im Verlauf der chemischen Härtungsreaktion wird jedoch nicht der erwünschte Folienriss ohne zu Schälen (FR) beim Beispiel 17 erzielt. Beim erfindungsgemäßen Beispiel 19 werden nicht nur hohe Anfangsschälfestigkeiten erzielt, sondern auch der erwünschte Folienriss nach fortgeschrittener Aushärtung des Schmelzklebstoffes. Auch hier bewirkt der erfindungsgemäße haftverbessernde Zusatz deutlich verbesserte Klebstoffeigenschaften, bei gleichzeitiger Abwesenheit von flüchtigen, niedermolekularen monomeren Diisocyanaten.

Aus den vorstehenden Ergebnissen wird deutlich, daß die Schmelzklebstoffe gemäß Beispiel 17 und 18 zwar hervorragende Eigenschaften in Bezug auf ihren niedrigen Gehalt an monomeren, flüchtigen Diisocyanaten haben, daß ihre Haftungseigenschaften gegenüber handelsüblichen Schmelzklebstoffen auf der Basis konventioneller, niedermolekularer Diisocyanate unterlegen sind. Die Schmelzklebstoff - Zusammensetzungen gemäß Beispielen 18 und 19 weisen gleich gute Haftungseigenschaften wie die herkömmlichen Schmelzklebstoffe des Standes der Technik auf, zusätzlich weisen sie den niedrigen Gehalt an flüchtigen monomeren Diisocyanaten auf.



### Patentansprüche

- 1) Reaktive Polyurethan-Kleb-/Dichtstoff-Zusammensetzung auf der Basis von Umsetzungsprodukten aus Polyolen und hochmolekularen Diisocyanaten, die durch Umsetzung von Diolen mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (Zahlenmittel  $M_n$ ) kleiner als 2000 mit monomeren Diisocyanaten mit einem des Molekulargewicht kleiner als 500, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzten hochmolekularen Diisocyanate vor deren Umsetzung mit dem / den Polyol(en) maximal 10 Gew. % monomeres Diisocyanat enthalten.
- 2) Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das monomere Diisocyanat ausgewählt wird aus der Gruppe alle Isomeren des Toluylendiisocyanat (TDI), entweder in isomerenreiner Form oder als Mischung mehrerer Isomere, Naphthalin-1,5-diisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat sowie deren Mischungen, Xylen-diisocyanat (XDI), 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat ( $H_{12}$ MDI), 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethyl-diisocyanat (isophorondiisocyanat, IPDI), Cyclohexan,1,4-diisocyanat, hydriertes Xylylen-diisocyanat ( $H_6$ XDI), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, Hexan-1,6-diisocyanat (HDI), m- oder p-Tetramethylxylylendiisocyanat (m-TMXDI, p-TMXDI) oder Mischungen der vorgenannten Diisocyanate.
- 3) Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dirole ausgewählt werden aus der Gruppe der C2- bis C18- $\alpha$ -kandiole einschließlich der Isomeren wie z.B. Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2-Methylpropandiol, 1,6-Hexandiol, 2,4,4-Trimethylhexandiol-1,6, 2,2,4-Trimethylhexandiol-1,6, 1,4-Cyclohexandimethanol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, Dipropylenglycol, Tripropylenglycol, Tetrapropylenglycol, Poly(oxytetramethylen)glycol mit einem Molekulargewicht bis zu 650, Alkoxylierungsprodukte des Bisphenols A, Alkoxylierungsprodukte des Bisphenols F, der isomeren Dihydroxyanthracene, der isomeren Dihydroxynaphthaline, des Brenzkatechins, des Resorcins, des Hydrochinons mit bis zu 8 Alkoxy-Einheiten pro aromatischer Hydroxygruppe oder Mischungen der vorgenannten Dirole.

- 4) Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyol ein oder mehrere di- oder trifunktionelle Polyethylenglycole, Polypropylenglycole, statistische oder Blockcopolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Poly(oxytetramethylen)glycole, lineare oder verzweigte Polyesterpolyole, Poly- $\epsilon$ -Caprolactone, hydroxyfunktionelle Polybutadiene oder deren Hydrierungsprodukte, hydroxyfunktionelle Poly(meth)acrylate oder Mischungen der vorgenannten Polyole verwendet wird, wobei das Zahlenmittel der Molmasse des/der Polyol(e) 400 bis 20000, vorzugsweise 1000 bis 6000 beträgt.
- 5) Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzungen migrationsfähige Polyisocyanate zur Haftungsverstärkung enthalten, wobei die Polyisocyanate einen wesentlich niedrigeren Dampfdruck als Diphenylmethandiisocyanat aufweisen.
- 6) Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die migrationsfähigen, haftvermittelnden Polyisocyanate ausgewählt werden aus Thiophosphor-säure-tris-(p-Isocyanato-Phenylester), Triphenylmethan-4,4',4"-Triisocyanat, isomere trifunktionelle Homologen des Diphenylmethan-diisocyanats (MDI) insbesondere Isocyanato-bis-((4-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, 2-Isocyanato-4-((3-Isocyanatophenyl)methyl)-1-((4-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, 4-Isocyanato-1,2-bis((4-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, 1-Isocyanato-4-((2-Isocyanatophenyl)methyl)-2-((3-Isocyanatophenyl)methyl)benzol, 4-Isocyanato- $\alpha$ -1-(o-Isocyanatophenyl)- $\alpha$ -3(p-Isocyanatophenyl)-m-Xylol, 2-Isocyanato-(o-Isocyanatophenyl)- $\alpha'$ (p-Isocyanatophenyl)m-Xylol, 2-Isocyanato-1,3-bis((2-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, 2-Isocyanato-1,4-bis((4-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, Isocyanato-bis((Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, 1-Isocyanato-2,4-bis((bis((4-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, sowie Addukte aus Diisocyanaten und niedermolekularen Triolen, insbesondere die Addukte aus aromatischen Diisocyanaten und Triolen wie zum Beispiel Trimethylolpropan oder Glycerin, das Biuretisierungsprodukt des Hexamethylendiisocyanates (HDI), das Isocyanuratisierungsprodukt des HDI, die Trimerisierungsprodukte des Isophorondiisocyanats (IPDI) oder Mischungen der vorgenannten

## Polyisocyanate.

- 7) Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß
  - a) in einem ersten Schritt die Diolkomponente mit einem stöchiometrischen Überschuß an monomerem Diisocyanat zu einem hochmolekularen Diisocyanat umgesetzt wird,
  - b) ggf. durch Zugabe eines Nichtlösers für das hochmolekulare Diisocyanat dieses aus dem Reaktionsgemisch ausgefällt wird,
  - c) durch Filtration oder Zentrifugieren von nicht umgesetztem monomeren Diisocyanat befreit wird und
  - d) in einem zweiten Schritt dieses hochmolekulare Diisocyanat mit einem Polyol umgesetzt wird, so daß ein reaktives Prepolymer mit Isocyanat-Endgruppen entsteht.
- 8) Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß
  - a) in einem ersten Schritt die Diolkomponente mit einem stöchiometrischen Überschuß an monomerem Diisocyanat zu einem hochmolekularen Diisocyanat umgesetzt wird,
  - b) das überschüssige monomere Diisocyanat destillativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird, und
  - c) in einem zweiten Schritt dieses hochmolekulare Diisocyanat mit einem Polyol umgesetzt wird, so daß ein reaktives Prepolymer mit Isocyanat-Endgruppen entsteht.
- 9) Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß
  - a) in einem ersten Schritt die Diolkomponente mit einem stöchiometrischen Überschuß an monomerem Diisocyanat zu einem hochmolekularen Diisocyanat umgesetzt wird,
  - b) das überschüssige monomere Diisocyanat durch selektive Extraktion aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird, und
  - c) in einem zweiten Schritt dieses hochmolekulare Diisocyanat mit einem Polyol umgesetzt wird, so daß ein reaktives Prepolymer mit Isocyanat-Endgruppen

entsteht.

- 10) Verfahren nach Anspruch 7 bis 9 dadurch gekennzeichnet, daß das haftungsverstärkende Polyisocyanat gemäß Anspruch 5 oder 6 direkt im zweiten Schritt bei der Herstellung des reaktiven Prepolymers mit Isocyanat-Endgruppen zugefügt wird.
- 11) Verfahren nach Anspruch 7 bis 9 dadurch gekennzeichnet, daß das haftverstärkende Polyisocyanat unmittelbar im Anschluß an die Prepolymersynthese in das Prepolymergemisch eingearbeitet wird.
- 12) Verfahren zur Herstellung einer Polyurethan-Klebstoff-Zusammensetzung dadurch gekennzeichnet, daß einem reaktiven Prepolymer mit Isocyanat - Endgruppen hergestellt nach einem Verfahren gemäß 7 bis 9 ein haftverstärkendes Polyisocyanat gemäß Anspruch 5 oder 6 während der Formulierung der Klebstoff-Zusammensetzung durch Mischung zugefügt wird.
- 13) Verfahren nach Anspruch 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß im zweiten Schritt das NCO/OH Verhältnis 1,2:1 bis 5:1 beträgt.
- 14) Verwendung einer Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 13 als Bindemittel für einen reaktiven ein- oder zweikomponentigen Kleb-/Dichtstoff, reaktiven Schmelzklebstoff oder lösungsmittelhaltigen Klebstoff.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 00/11771

|   |   |                       |
|---|---|-----------------------|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>IPC 7 C08G18/10 C08G18/12 C09J175/04  |   |                       |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |   |                       |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC 7 C08G C09J   |   |                       |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched   |   |                       |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)<br>WPI Data, EPO-Internal, PAJ   |   |                       |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>   |   |                       |
| Category *  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
| P, X  | US 6 133 415 A (MARKLEY ET AL)<br>17 October 2000 (2000-10-17)<br>page 2, line 64 -page 5, line 14; claims 1-20<br>----   | 7                     |
| A   | EP 0 340 584 A (BAYER)<br>8 November 1989 (1989-11-08)<br>page 2, line 18 -page 3, line 43<br>----  | 1                     |
| A   | DE 197 00 014 A (HENKEL)<br>9 July 1998 (1998-07-09)<br>column 1, line 32 -column 4, line 26;<br>claims 1-10<br>----  | 1                     |
| A   | EP 0 827 995 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS)<br>11 March 1998 (1998-03-11)<br>column 2, line 31 -column 5, line 39;<br>claims 1-8; example 1<br>-----  | 1                     |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <span style="margin-left: 200px;"><input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</span>   |   |                       |
| * Special categories of cited documents :   |   |                       |
| *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>*E* earlier document but published on or after the international filing date<br>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>*X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>*Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.<br>*&* document member of the same patent family |                       |
| Date of the actual completion of the international search<br><br><p style="text-align: center;">10 April 2001</p>   | Date of mailing of the international search report<br><br><p style="text-align: center;">20/04/2001</p>   |                       |
| Name and mailing address of the ISA<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016  | Authorized officer<br><br><p style="text-align: center;">Bourgonje, A</p>   |                       |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/11771

| Patent document cited in search report | A | Publication date | Patent family member(s)  | Publication date   |
|--|---|------------------|--|--|
| US 6133415                             | A | 17-10-2000       | NONE   |  |
| EP 340584                              | A | 08-11-1989       | DE 3815237 A<br>CA 1320784 A<br>DE 58901757 D<br>ES 2042861 T<br>JP 2011555 A<br>US 4935486 A  | 16-11-1989<br>27-07-1993<br>06-08-1992<br>16-12-1993<br>16-01-1990<br>19-06-1990   |
| DE 19700014                            | A | 09-07-1998       | AU 5857898 A<br>BR 9714451 A<br>WO 9829466 A<br>EP 0951493 A<br>HU 0000484 A<br>NO 993273 A<br>PL 334288 A<br>SK 89299 A<br>TR 9901462 T<br>ZA 9711666 A | 31-07-1998<br>21-03-2000<br>09-07-1998<br>27-10-1999<br>28-07-2000<br>01-07-1999<br>14-02-2000<br>10-12-1999<br>23-08-1999<br>22-07-1998 |
| EP 827995                              | A | 11-03-1998       | AU 3679597 A<br>BR 9704579 A<br>CA 2214311 A<br>CN 1182769 A<br>JP 10088077 A<br>KR 231231 B   | 26-03-1998<br>03-11-1998<br>06-03-1998<br>27-05-1998<br>07-04-1998<br>15-11-1999   |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 00/11771

| <b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b><br>IPK 7 C08G18/10 C08G18/12 C09J175/04  |   |  |
|---|---|--|
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK   |   |  |
| <b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b><br>Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)<br>IPK 7 C08G C09J  |   |  |
| Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen  |   |  |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)<br>WPI Data, EPO-Internal, PAJ  |   |  |
| <b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>  |   |  |
| Kategorie*  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr.   |
| P, X  | US 6 133 415 A (MARKLEY ET AL)<br>17. Oktober 2000 (2000-10-17)<br>Seite 2, Zeile 64 -Seite 5, Zeile 14;<br>Ansprüche 1-20                        | 7  |
| A   | EP 0 340 584 A (BAYER)<br>8. November 1989 (1989-11-08)<br>Seite 2, Zeile 18 -Seite 3, Zeile 43   | 1  |
| A   | DE 197 00 014 A (HENKEL)<br>9. Juli 1998 (1998-07-09)<br>Spalte 1, Zeile 32 -Spalte 4, Zeile 26;<br>Ansprüche 1-10                                | 1  |
| A   | EP 0 827 995 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS)<br>11. März 1998 (1998-03-11)<br>Spalte 2, Zeile 31 -Spalte 5, Zeile 39;<br>Ansprüche 1-8; Beispiel 1 | 1  |
| <input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie   |   |  |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :<br>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist<br>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)<br>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht<br>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist<br>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist<br>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden<br>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist<br>*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |   |  |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche<br>10. April 2001   |   | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts<br>20/04/2001 |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax (+31-70) 340-3016  |   | Bevollmächtigter Bediensteter<br>Bourgonje, A                    |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Les Aktenzeichen

PCT/EP 00/11771

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 6133415 A                                       | 17-10-2000                    | KEINE                             |                               |
| EP 340584 A  | 08-11-1989                    | DE 3815237 A                      | 16-11-1989                    |
|  |                               | CA 1320784 A                      | 27-07-1993                    |
|  |                               | DE 58901757 D                     | 06-08-1992                    |
|  |                               | ES 2042861 T                      | 16-12-1993                    |
|  |                               | JP 2011555 A                      | 16-01-1990                    |
|  |                               | US 4935486 A                      | 19-06-1990                    |
| DE 19700014 A                                      | 09-07-1998                    | AU 5857898 A                      | 31-07-1998                    |
|  |                               | BR 9714451 A                      | 21-03-2000                    |
|  |                               | WO 9829466 A                      | 09-07-1998                    |
|  |                               | EP 0951493 A                      | 27-10-1999                    |
|  |                               | HU 0000484 A                      | 28-07-2000                    |
|  |                               | NO 993273 A                       | 01-07-1999                    |
|  |                               | PL 334288 A                       | 14-02-2000                    |
|  |                               | SK 89299 A                        | 10-12-1999                    |
|  |                               | TR 9901462 T                      | 23-08-1999                    |
|  |                               | ZA 9711666 A                      | 22-07-1998                    |
| EP 827995 A  | 11-03-1998                    | AU 3679597 A                      | 26-03-1998                    |
|  |                               | BR 9704579 A                      | 03-11-1998                    |
|  |                               | CA 2214311 A                      | 06-03-1998                    |
|  |                               | CN 1182769 A                      | 27-05-1998                    |
|  |                               | JP 10088077 A                     | 07-04-1998                    |
|  |                               | KR 231231 B                       | 15-11-1999                    |



Adhesion promoters for monomer-free  
reactive polyurethanes

---

This invention relates to compositions based on polyols and high molecular-weight diisocyanates with a low content of monomeric diisocyanates, and to their production and their use as binders for reactive one- or two-pack  
5 adhesives/sealants, reactive hot melt adhesives or solvent-based polyurethane adhesives.

Reactive polyurethane adhesives/sealants, particularly one-pack, moisture-curing systems, generally contain  
10 polymers that are liquid at room temperature with urethane groups, optionally urea groups and reactive isocyanate groups. For many applications, these compositions are solvent-free and very highly viscous and/or paste-like, and they are processed at room temperature or at a  
15 slightly elevated temperature of between about 50°C and about 100°C.

Reactive, one-pack, moisture-curing polyurethane hot melt adhesives are moisture-curing or moisture-crosslinking  
20 adhesives that are solid at room temperature and are applied as an adhesive in the form of their melt, and the polymer components of which contain urethane groups and reactive isocyanate groups. As a result of the cooling of this melt after application and joining of the substrate  
25 parts to be bonded, a rapid physical setting of the hot-melt adhesive first takes place by means of its solidification. This is followed by a chemical reaction of the isocyanate groups still present with moisture from the environment to form a crosslinked, infusible adhesive.  
30 Reactive hot-melt adhesives based on isocyanate-terminated polyurethane prepolymers are described e.g. by H.F. Huber

and H. Müller in "Shaping Reactive Hotmelts Using LMW Copolyesters", Adhesives Age, November 1987, pages 32 to 35.

5 Laminating adhesives can either be constituted similarly to the reactive hot melt adhesives or they are applied as one-pack systems from a solution in organic solvents; a further embodiment consists of two-pack, solvent-based or solvent-free systems in which the polymer constituents of  
10 the one component contain urethane groups and reactive isocyanate groups and, in the two-pack systems, the second component contains polymers or oligomers with hydroxyl groups, amino groups, epoxy groups and/or carboxyl groups. In these two-pack systems the isocyanate group-containing  
15 component and the second component are mixed immediately before application, usually with the aid of a mixing and dispensing system.

Reactive polyurethane adhesives/sealants are distinguished  
20 by a very high overall performance. In the last few years, therefore, more and more new applications have been opened up for these adhesives/sealants. Compositions for such adhesives and/or sealants are already known from very many patent applications and other publications.

25

In addition to many advantages, these polyurethane compositions also have some disadvantages caused by the system. One of the most serious disadvantages is the residual monomer content of isocyanates, especially the  
30 more volatile diisocyanates. Adhesives/sealants, and especially the hot melt adhesives, are processed at an elevated temperature. The hot melt adhesives, for example, are processed at between 100°C and 200°C, laminating adhesives between room temperature and 150°C. Even at room  
35 temperature, volatile isocyanates such as TDI or IPDI have a not insignificant vapour pressure. This noticeable vapour pressure is particularly serious especially in the

case of spray application, since in this case significant quantities of isocyanate vapours can occur over the object being treated, which are toxic owing to their irritant and sensitising action. Protective measures must therefore be taken to prevent health hazards to persons charged with the processing. These measures, such as e.g. the requirement to monitor compliance with the maximum allowable concentration, are expensive. In particular, exhaust ventilation measures for the vapours at the point of formation and delivery are very cost-intensive and also form an obstacle to certain application methods, such as in particular the spray application of reactive polyurethane adhesives/sealants.

The development of reactive polyurethane compositions with a drastically reduced proportion of monomeric diisocyanates is therefore highly desirable for these fields of application, as in some cases this would make it possible to use them in many applications in which their use was not previously possible owing to the workshop hygiene problems mentioned above.

According to the Schulz-Flory statistical model, when diisocyanates with isocyanate groups of approximately equal reactivity are reacted with hydroxyl group-containing compounds, the remaining content of monomeric diisocyanate in the reaction product depends on the NCO/OH ratio of the reactants in the prepolymer synthesis. With an NCO/OH ratio of 2, as is frequently necessary for the prepolymer composition, approximately 25% of the monomeric diisocyanate used remains as a monomer in the prepolymer. If, for example, 10 wt.% diphenylmethane diisocyanate (MDI) is used in a prepolymer synthesis with an NCO/OH ratio of 2, an order of magnitude of approximately 2 wt.% monomeric MDI is found in the prepolymer in accordance with the statistical estimate mentioned above. At 150°C the pure MDI already has a vapour pressure of 0.8 mbar. While

it is true that, according to Raoult's law, this vapour pressure is lower in compositions, it is still higher than the non-toxic range for workshop hygiene. Under the application conditions described above, especially when  
5 being applied as a hot melt adhesive over a large area in a thin layer, considerable quantities of the residual monomer therefore pass into the air space above and must be removed by exhaust ventilation. A significant reduction in the monomer content by a power of ten, by reducing the  
10 NCO/OH ratio, cannot generally be achieved in practice since the average molecular weight would then increase exponentially and the resulting polyurethane compositions would become extremely viscous and would be impossible to process. In practice, therefore, other routes are taken  
15 for prepolymer synthesis. For example, synthesis is performed with a sufficiently high NCO/OH ratio and the monomeric diisocyanate removed in a second step after prepolymerisation; this can take place by distilling off the unreacted monomeric diisocyanate under vacuum, for  
20 example, or by subsequent chemical bonding of the monomeric diisocyanate. Thus, EP-A-316738 describes a process for the production of polyisocyanates containing urethane groups with a urethane group-free starting diisocyanate of no more than 0.4 wt.% by reacting aromatic  
25 diisocyanates with polyhydric alcohols and subsequently removing the unreacted, excess starting diisocyanate, the removal of the excess starting diisocyanate by distillation taking place in the presence of an aliphatic polyisocyanate containing isocyanate groups.

30

EP-A-0393903 describes a process for the production of prepolymers in which, in a first step, monomeric diisocyanate is reacted with a polyol. A catalyst is then added in a sufficient quantity for a considerable  
35 proportion of the residual isocyanate functionality to be converted to allophanate functionality. When the theoretical NCO content is reached, the reaction is

stopped by rapid cooling and addition of salicylic acid.

WO-95/06124 describes polyurethane compositions with a low proportion of monomeric diisocyanates which are produced  
5 by reacting polyols with trifunctional isocyanates and optionally adding monofunctional chain terminators. A disadvantage of this process is the low availability of trifunctional, low molecular-weight isocyanates; the trifunctional homologues of diphenylmethane diisocyanate  
10 in particular are not commercially available in pure form.

The work by V.A. Kudishina and E.F. Morgunova, *Sin. Fiz.-Khim. Polim.* (1970), part 7, 125-129, cold-curing polyurethane adhesives based on hydroxyfunctional  
15 polyesters or polyethers and isocyanate-containing hardeners are described. The isocyanate-containing hardeners are reaction products of tolylene diisocyanate (TDI) or of diphenylmethane diisocyanate (MDI), ethylene glycol and glycerin. It is stated that these hardener  
20 components lead to a substantial reduction in the toxicity of the adhesives, although these still produce a quantity of isocyanate of 1.7% in the air space of the corresponding test chamber. These workplace concentrations of isocyanates are no longer tolerable in industrialised  
25 western countries under today's standards of workshop hygiene.

Despite the aforementioned prior art, therefore, there is still a need for improved polyurethane compositions with a  
30 low proportion of monomeric diisocyanates that are suitable for use as adhesives/sealants, especially for reactive hot melt adhesives. In particular, the raw materials used for these should be readily and cheaply accessible and readily converted, and the adhesion  
35 properties should be at least equal to those of the conventional hot melt adhesives.

The achievement of the object according to the invention can be taken from the claims. It consists substantially in the provision of reaction products of polyols and high molecular-weight diisocyanates.

5

Another achievement of the object according to the invention consists in adding to the aforementioned reaction products of polyols and high molecular-weight diisocyanates, migratory polyisocyanates having a  
10 substantially lower vapour pressure than e.g. monomeric diphenylmethane diisocyanate (MDI).

The present invention also provides a process for the production of these reaction products of polyols and high  
15 molecular-weight diisocyanates. In a first step of this process, the diol component with an average molecular weight (number average  $M_n$ ) of less than 2000, especially less than 1500, is reacted with a large stoichiometric excess of monomeric diisocyanate with a molecular weight  
20 of less than 500 to give a high molecular-weight diisocyanate. After this reaction, the high molecular-weight diisocyanate is precipitated out of the reaction mixture, optionally by adding a non-solvent, and freed from unreacted diisocyanate by filtration or  
25 centrifugation. In a subsequent second step, this high molecular-weight diisocyanate is reacted with a polyol so that a reactive prepolymer with isocyanate terminal groups is formed having a very small content of monomeric diisocyanates with a molecular weight of less than 500. In  
30 a preferred embodiment, at least one migratory polyisocyanate with a low vapour pressure is then added to this reactive prepolymer with a very small content of monomeric volatile diisocyanates.

35 Another process for the production of such compositions consists in the fact that, after the first step of reacting the diol component with the monomeric

diisocyanato-2,2,4-trimethylhexane, 1,6-diisocyanato-2,4,4-trimethylhexane, lysine diisocyanate and 1,12-dodecane diisocyanate (C<sub>12</sub>DI).

- 5 These monomeric diisocyanates are reacted with low molecular-weight diols in a first reaction step to give high molecular-weight diisocyanates. The diols used for this purpose have an average molecular weight (number average Mn) of less than 2000, preferably less than 1500.
- 10 The OH number of the diol, determined in accordance with DIN 53240, is decisive for the number average.

In principle, all linear or slightly branched C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> alkanediols can be used for this purpose. In addition, low  
15 molecular-weight polyethers and low molecular-weight alkoxylation products of aromatic dihydroxy compounds (diphenols) can be used.

Specific examples of the diols to be used according to the invention are ethylene glycol, 1,2-propanediol, 1,3-  
20 propanediol, 2,2-dimethyl-1,3-propanediol, 2-methylpropanediol, 1,6-hexanediol, 2,4,4-trimethyl-1,6-hexanediol, 2,2,4-trimethyl-1,6-hexanediol, 1,4-cyclohexanedimethanol, diethylene glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, dipropylene glycol,  
25 tripropylene glycol, tetrapropylene glycol, poly(oxytetramethylene) glycol with a molecular weight of up to 650, alkoxylation products of bisphenol A, alkoxylation products of bisphenol F, of isomeric dihydroxyanthracenes, of isomeric dihydroxynaphthalenes, of pyrocatechol, of  
30 resorcinol, of hydroquinone with up to 8 alkoxy units per aromatic hydroxy group or mixtures of the above diols.

This reaction of the monomeric diisocyanates with the diols takes place by a method that is known *per se*,  
35 optionally with the addition of aprotic solvents. In order to avoid the formation of higher oligomers, a high stoichiometric excess of diisocyanates in relation to the

diols used is usefully employed. Catalysts that are known *per se* can optionally be used to accelerate the reaction between the isocyanate group and the alcohol group. The reaction and the stoichiometric ratio of monomeric diisocyanate to diol should be selected such that exclusively a 2:1 adduct of monomeric diisocyanate and diol is formed, as far as possible, and the formation of higher oligomers is largely suppressed.

10 On completion of the reaction, the reaction product is freed from monomeric diisocyanate as far as possible; the resulting high molecular-weight diisocyanate within the meaning of this invention should contain no more than 10, preferably no more than 5 and especially no more than 15 2 wt.% monomeric diisocyanate, based on the high molecular-weight diisocyanate. The proportion by weight of the monomeric diisocyanate is determined by gas chromatography. The purification step can take place by methods that are known *per se*. When low alkanediols are 20 used, it has proved useful to take advantage of the low solubility of the high molecular-weight diisocyanate in some solvents, in that, on completion of the diol/diisocyanate reaction, a non-solvent for the high molecular-weight diisocyanate is added, which is, at the 25 same time, a solvent for the monomeric diisocyanate. As a result, the high molecular-weight diisocyanate is precipitated out of the reaction mixture and freed from unreacted monomeric diisocyanate by filtration or centrifugation. This method should be employed especially 30 when the lower-volatility monomeric diisocyanates, such as e.g. MDI, are to be used.

Non-solvents in this case are, in particular, non-polar, aprotic, organic solvents, such as e.g. ethyl acetate, 35 chlorobenzene, xylenes, toluene or, in particular, special boiling-point spirits.



When volatile monomeric diisocyanates, such as e.g. TDI, TMXDI, IPDI, XDI are used, the excess monomeric diisocyanate can also be removed from the reaction mixture by distillation. For this purpose, the distillation  
5 preferably takes place under vacuum with the aid of a thin-layer evaporator or a thin-film evaporator. These distillation methods are described e.g. in Kunststoff-Handbuch volume 7, "Polyurethane", G.W. Becker (editor), Hanser-Verlag, Munich, 3rd edition 1993, page 425.

10

Another way of removing the monomeric diisocyanate from the reaction mixture is the selective extraction of the monomeric diisocyanate, e.g. using supercritical carbon dioxide or other supercritical aprotic solvents. This  
15 extraction method is known e.g. from WO-97/46603.

The monomer-free or low-monomer, high molecular-weight diisocyanate produced in this way is reacted with polyols in a second reaction step, by a method that is known per  
20 se, to give prepolymers. The NCO/OH ratio is 1.2:1 - 5:1. Since the high molecular-weight diisocyanate is already very largely monomer-free, higher NCO/OH ratios of up to 10:1 can be used in the second reaction step.

25 A large number of higher molecular-weight polyhydroxy compounds can be used as polyols in this process. The polyhydroxy compounds with two or three hydroxyl groups per molecule in the molecular weight range of 400 to 20000, preferably in the range of 1000 to 6000, which are  
30 liquid at room temperature, glassy solid/amorphous or crystalline, are preferably suitable as polyols. Examples are di- and/or trifunctional polypropylene glycols; random and/or block copolymers of ethylene oxide and propylene oxide can also be used. Another group of polyethers that  
35 can preferably be used are the polytetramethylene glycols (poly(oxytetramethylene) glycol, poly-THF), which are produced e.g. by the acid polymerisation of

tetrahydrofuran, the molecular weight range of these polytetramethylene glycols lying between 600 and 6000, preferably in the range of 800 to 5000.

The liquid, glassy amorphous or crystalline polyesters  
5 that can be produced by condensation of di- or  
tricarboxylic acids, such as e.g. adipic acid, sebacic  
acid, glutaric acid, azelaic acid, suberic acid,  
undecanedioic acid, dodecanedioic acid, 3,3-dimethyl-  
glutaric acid, terephthalic acid, isophthalic acid,  
10 hexahydrophthalic acid, dimerised fatty acid or mixtures  
thereof with low molecular-weight diols or triols, such as  
e.g. ethylene glycol, propylene glycol, diethylene glycol,  
triethylene glycol, dipropylene glycol, 1,4-butanediol,  
1,6-hexanediol, 1,8-octanediol, 1,10-decanediol, 1,12-  
15 dodecanediol, dimerised fatty alcohol, glycerin,  
trimethylolpropane or mixtures thereof, are also suitable  
as polyols.

Another group of polyols to be used according to the  
invention are polyesters based on  $\epsilon$ -caprolactone, also  
20 known as "polycaprolactones".

However, polyester polyols of oleochemical origin can also  
be used. These polyester polyols can be produced, for  
example, by the complete ring opening of epoxidised  
triglycerides of an at least partially olefinically  
25 unsaturated, fatty acid-containing fat mixture with one or  
more alcohols with 1 to 12 C atoms and subsequent partial  
transesterification of the triglyceride derivatives to  
alkyl ester polyols with 1 to 12 C atoms in the alkyl  
radical. Other suitable polyols are polycarbonate polyols  
30 and dimerised diols (Henkel), as well as castor oil and  
its derivatives. The hydroxyfunctional polybutadienes, as  
obtainable, for example, with the trade name "Poly-bd",  
can be used as polyols for the compositions according to  
the invention.

35

Linear and/or slightly branched acrylic ester copolymer  
polyols, which are produced, for example, by the free-

radical copolymerisation of acrylates or methacrylates with hydroxyfunctional acrylic acid and/or methacrylic acid compounds, such as hydroxyethyl (meth)acrylate or hydroxypropyl (meth)acrylate, are also suitable as  
5 polyols. Because of this method of production, the hydroxyl groups in these polyols are usually randomly distributed, so that these are either linear or slightly branched polyols with an average OH functionality. Although the difunctional compounds are preferred for the  
10 polyols, polyols with higher functionality can also be used, at least in smaller quantities.

The selection of the polyol or polyols depends on the type of application of this adhesive/sealant composition. For  
15 highly viscous or paste-like liquid adhesives/sealants, at least predominantly liquid polyols are preferably used. In the case of two-pack adhesives/sealants, one component can contain a prepolymer with reactive isocyanate terminal groups from the polyols and the second component a  
20 hydroxyfunctional polyol or hydroxyfunctional polyurethane. However, the high molecular-weight diisocyanate can also be used as hardener for a hydroxyfunctional component, the hydroxyfunctional component containing either one or more of the above polyols or a  
25 hydroxyl group-containing polyurethane prepolymer.

When the polyurethane compositions according to the invention are used as reactive hot melt adhesives, the polyol components are selected such that the composition  
30 is solid at room temperature. This can occur on the one hand by using solid amorphous and/or solid crystalline polyhydroxy compounds, but it can also occur by incorporating a considerable proportion of short-chain polyhydroxy compounds, since these compositions are also  
35 solid at room temperature because of the high concentration of urethane groupings. Selection criteria for the polyols can be found e.g. in the aforementioned

paper by H.F. Huber and H. Müller.

The compositions according to the invention can optionally also contain catalysts which accelerate the formation of  
5 the polyurethane prepolymer during its production and/or which accelerate the moisture curing after application of the adhesive/sealant. The organo-metallic compounds of tin, iron, titanium or bismuth, such as tin(II) salts of carboxylic acids, e.g. tin(II) acetate, tin(II) ethyl  
10 hexoate and tin(II) diethyl hexoate, are suitable as catalysts that can be used according to the invention. Another class of compounds is represented by the dialkyltin(IV) carboxylates. The carboxylic acids have 2, preferably at least 10, especially 14 to 32 C atoms.  
15 Dicarboxylic acids can also be used. The following can be expressly mentioned as acids: adipic acid, maleic acid, fumaric acid, malonic acid, succinic acid, pimelic acid, terephthalic acid, phenylacetic acid, benzoic acid, acetic acid, propionic acid and 2-ethylhexanoic, caprylic,  
20 capric, lauric, myristic, palmitic and stearic acid. Specific compounds are dibutyltin and dioctyltin diacetate, maleate, bis(2-ethyl hexoate), dilaurate, tributyltin acetate, bis( $\beta$ -methoxycarbonylethyl)tin dilaurate and bis( $\beta$ -acetylethyl)tin dilaurate.  
25 Tin oxides, sulfides and thiolates can also be used. Specific compounds are: bis(tributyltin) oxide, bis(trioctyltin) oxide, dibutyltin and dioctyltin bis(2-ethylhexyl thiolate), dibutyltin and dioctyltin didodecyl  
30 thiolate, bis( $\beta$ -methoxycarbonylethyl)tin didodecyl thiolate, bis( $\beta$ -acetylethyl)tin bis(2-ethylhexyl thiolate), dibutyltin and dioctyltin didodecyl thiolate, butyltin and octyltin tris(thioglycolic acid 2-ethyl hexoate), dibutyltin and dioctyltin bis(thioglycolic acid  
35 2-ethyl hexoate), tributyltin and trioctyltin (thioglycolic acid 2-ethyl hexoate) and butyltin and octyltin tris(thioethylene glycol 2-ethyl hexoate),

dibutyltin and dioctyltin bis(thioethylene glycol 2-ethyl hexoate), tributyltin and trioctyltin (thioethylene glycol 2-ethyl hexoate) with the general formula  $R_{n+1}Sn(SCH_2CH_2OCOC_8H_{17})_{3-n}$ , wherein R is an alkyl group with 4 to 8 C atoms, bis( $\beta$ -methoxycarbonylethyl)tin bis(thioethylene glycol 2-ethyl hexoate), bis( $\beta$ -methoxycarbonylethyl)tin bis(thioglycolic acid 2-ethyl hexoate) and bis( $\beta$ -acetylethyl)tin bis(thioethylene glycol 2-ethyl hexoate) and bis( $\beta$ -acetylethyl)tin bis(thioglycolic acid 2-ethyl hexoate).

In addition, aliphatic tertiary amines are also suitable, especially with a cyclic structure. Among the tertiary amines, those additionally having groups that are reactive towards the isocyanates, especially hydroxyl and/or amino groups, are also suitable. The following can be mentioned specifically: dimethylmonoethanolamine, diethylmonoethanolamine, methylethylmonoethanolamine, triethanolamine, trimethanolamine, tripropanolamine, tributanolamine, trihexanolamine, tripentanolamine, tricyclohexanolamine, methyldiethanolamine, ethyldiethanolamine, propyldiethanolamine, butyldiethanolamine, pentyldiethanolamine, hexyldiethanolamine, cyclohexyldiethanolamine, phenyldiethanolamine and the ethoxylation and propoxylation products thereof, diazabicyclooctane (DABCO), triethylamine, dimethylbenzylamine (Desmorapid DB, BAYER), bisdimethylaminoethyl ether (Calalyst A 1, UCC), tetramethylguanidine, bisdimethylaminomethyl phenol, 2-(2-dimethylaminoethoxy)ethanol, 2-dimethylaminoethyl-3-dimethylaminopropyl ether, bis(2-dimethylaminoethyl) ether, N,N-dimethylpiperazine, N-(2-hydroxyethoxyethyl)-2-azanorbornane, or unsaturated bicyclic amines, e.g. diazabicycloundecene (DBU) and Texacat DP-914 (Texaco Chemical), N,N,N,N-tetramethyl-1,3-butanediamine, N,N,N,N-tetramethyl-1,3-propanediamine and N,N,N,N-tetramethyl-1,6-hexanediamine. The catalysts can also be present in

oligomerised or polymerised form, e.g. as N-methylated polyethyleneimine.

Especially preferred catalysts, however, are the derivatives of morpholine. Specific examples of suitable morpholino compounds are bis(2-(2,6-dimethyl-4-morpholino)ethyl)-(2-(4-morpholino)ethyl)amine, bis(2-(2,6-dimethyl-4-morpholino)ethyl)-(2-(2,6-diethyl-4-morpholino)ethyl)amine, tris(2-(4-morpholino)ethyl)amine, tris(2-(4-morpholino)propyl)amine, tris(2,4-morpholino)-butyl)amine, tris(2-(2,6-dimethyl-4-morpholino)-ethyl)amine, tris(2-(2,6-diethyl-4-morpholino)ethyl)amine, tris(2-(2-methyl-4-morpholino)ethyl)amine or tris(2-(2-ethyl-4-morpholino)ethyl)amine, dimethylaminopropylmorpholine, bis(morpholinopropyl)methylamine, diethylaminopropylmorpholine, bis(morpholinopropyl)-ethylamine, bis(morpholinopropyl)propylamine, morpholinopropylpyrrolidone or N-morpholinopropyl-N'-methylpiperazine, dimorpholinodiethyl ether (DMDEE) or di-2,6-dimethylmorpholinoethyl) ether.

The above morpholine derivatives exhibit particularly high catalytic activity, especially for the water- (moisture-) isocyanate reaction. For this reason, even very small concentrations of catalyst are highly efficient for crosslinking or curing the adhesives; the concentrations of the catalyst in the adhesive formulation can be between 0.001 and 2 wt.%, preferably between 0.02 and 0.9 wt.%.

Furthermore, the composition according to the invention can optionally also contain stabilisers, adhesion-promoting additives such as tackifying resins, fillers, pigments, plasticisers and/or solvents.

"Stabilisers" within the meaning of this invention can be understood as, on the one hand, stabilisers that bring about a constant viscosity of the polyurethane prepolymer during production, storage or application. Monofunctional carboxylic acid chlorides, monofunctional, highly reactive isocyanates, but also non-corrosive inorganic acids, for

example, are suitable for this purpose; benzoyl chloride, toluenesulfonyl isocyanate, phosphoric acid or phosphorous acid can be mentioned as examples. In addition, anti-oxidants, UV stabilisers or hydrolysis stabilisers are  
5 also meant by stabilisers within the meaning of this invention. The selection of these stabilisers depends, on the one hand, on the main components of the composition and, on the other hand, on the application conditions and the anticipated loads on the cured product. If the  
10 polyurethane prepolymer is predominantly built up of polyether building blocks, mainly anti-oxidants are necessary, optionally in combination with UV stabilisers. Examples of these are the commercial sterically hindered phenols and/or thioethers and/or substituted  
15 benzotriazoles or the sterically hindered amines of the HALS type ("Hindered Amine Light Stabiliser").

If substantial components of the polyurethane prepolymer consist of polyester building blocks, hydrolysis  
20 stabilisers, e.g. of the carbodiimide type, can be used.

If the compositions according to the invention are used as hot melt adhesives, laminating adhesives or adhesives/  
sealants, these can also contain tackifying resins, such  
25 as e.g. abietic acid, abietate, terpene resins, terpene phenol resins or hydrocarbon resins and fillers (e.g. silicates, talc, calcium carbonates, clays or carbon black), plasticisers (e.g. phthalates) or thixotropic agents (e.g. bentones, pyrogenic silicas, urea  
30 derivatives, fibrillated or pulped chopped fibres) or pigment pastes or pigments.

Migratory polyisocyanates having a substantially lower vapour pressure than MDI are especially suitable as  
35 adhesion-promoting additives in the embodiment according to the invention.

Mainly triisocyanates, such as e.g. thiophosphoric acid tris(p-isocyanatophenyl ester), triphenylmethane-4,4',4"-triisocyanate and especially the various isomeric trifunctional homologues of diphenylmethane diisocyanate (MDI), are suitable as migratory, adhesion-promoting polyisocyanates with a substantially lower vapour pressure than MDI. The latter mainly include isocyanato-bis((4-isocyanatophenyl)methyl)benzene, 2-isocyanato-4-((3-isocyanatophenyl)methyl)-1-((4-isocyanatophenyl)methyl)-benzene, 4-isocyanato-1,2-bis((4-isocyanatophenyl)methyl)benzene, 1-isocyanato-4-((2-isocyanatophenyl)methyl)-2-((3-isocyanatophenyl)methyl)-benzene, 4-isocyanato- $\alpha$ -1-(o-isocyanatophenyl)- $\alpha$ -3(p-isocyanatophenyl)-m-xylene, 2-isocyanato-(o-isocyanato-phenyl)- $\alpha'$ -(p-isocyanatophenyl)-m-xylene, 2-isocyanato-1,3-bis((2-isocyanatophenyl)methyl)benzene, 2-isocyanato-1,4-bis((4-isocyanatophenyl)methyl)benzene, isocyanatobis-((isocyanatophenyl)methyl)benzene, 1-isocyanato-2,4-bis((bis((4-isocyanatophenyl)methyl)benzene and mixtures thereof, optionally with a small proportion of higher-functional homologues. Since the trifunctional homologues of diphenylmethane diisocyanate are produced in the same way as diphenylmethane diisocyanate by the condensation of formaldehyde with aniline with subsequent phosgenation, proportions of diisocyanate are still present in the technical mixture of the trifunctional homologues of MDI, but this must be no more than 20 wt.%, based on the triisocyanate mixture, and the proportion of tetra- and higher-functional isocyanates must be no more than 25 wt.%.

Adducts of diisocyanates and low molecular-weight triols are also suitable as triisocyanates, especially the adducts of aromatic diisocyanates and triols, such as e.g. trimethylolpropane or glycerin. The above restrictions relating to the diisocyanate content and the higher-functional components also apply to these adducts.

Aliphatic triisocyanates, such as e.g. the biuretisation



product of hexamethylene diisocyanate (HDI) or the isocyanuratisation product of HDI, or the same trimerisation products of isophorone diisocyanate (IPDI), are also suitable for the compositions according to the invention, provided that the proportion of diisocyanates is <1 wt.% and the proportion of tetra- and higher-functional isocyanates is no more than 25 wt.%.

Owing to their good availability, the aforementioned trimerisation products of HDI and IPDI are particularly preferred.

The aforementioned migratory polyisocyanates can either be incorporated directly in the prepolymer synthesis or, however, they can be mixed into the prepolymer mixture still in the reaction vessel immediately after the prepolymer synthesis in a so-called "one-pot" reaction. Another option consists in adding the adhesion-promoting, migratory polyisocyanates separately in a later formulation step.

20

For use as a laminating adhesive, an addition of epoxy resins, phenolic resins, novolak resins, resol resins or melamine resins and similar may also be necessary to achieve certain additional properties, such as heat resistance and chemical resistance. In this case, the prepolymers can also be produced in solution, preferably in polar, aprotic solvents. The preferred solvents have a boiling range of about 50°C to 140°C. Although halogenated hydrocarbons are also suitable, ethyl acetate, methyl ethyl ketone (MEK) or acetone are especially preferred.

The adhesive/sealant compositions according to the invention can be used, like the conventional, known polyurethane adhesives/sealants, as a reactive, one- or two-pack adhesive/sealant, as a reactive hot melt adhesive or as a solvent-based adhesive in one- or two-pack form. A considerable advantage compared with the known

polyurethane adhesives/sealants the significantly smaller proportion of monomeric diisocyanates with a molecular weight of less than 500, which are toxic from a workshop hygiene point of view.

5

### Examples

#### 1. Production of high molecular-weight diisocyanates

The monomeric diisocyanates were added to ethyl acetate  
10 and heated to 50°C. The heating was then turned off and the appropriate diol was metered in within 10 minutes. Owing to the heat of reaction, the reaction mixture heated up to approx. 60°C. After a 15 minute reaction period, the  
15 mixture was heated to 80°C. A further 15 minutes later, the catalyst was added and the reaction was continued for a further 30 minutes. Ethyl acetate, chlorobenzene, petrol, acetone, n-heptane and were used as precipitating agents for the high molecular-weight diisocyanate. The properties of the high molecular-weight diisocyanates are listed in  
20 table 1 which follows:

Table 1

| Example | Monomeric diisocyanate | Diol <sup>1)</sup>   | Molar ratio | Solvent       | Catalyst <sup>2)</sup> | Work up <sup>3)</sup> | Monomer content | NCO content |
|---------|------------------------|----------------------|-------------|---------------|------------------------|-----------------------|-----------------|-------------|
| 1       | MDI                    | ethylene glycol      | 10:2        | ethyl acetate | 2 dr. DBTL             | A1                    | <0.5%           | 14.1%       |
| 2       | MDI                    | NPG                  | 10:1        | ethyl acetate | 2 dr. DBTL             | A2                    | <0.8%           | 13.0%       |
| 3       | MDI                    | diethylene glycol    | 10:1        | ethyl acetate | 2 dr. DBTL             | A1                    | <0.5%           | 13.0%       |
| 4       | MDI                    | 1,3-propanediol      | 10:1        | ethyl acetate | 2 dr. DBTL             | A1                    | <0.5%           | 13.9%       |
| 5       | MDI                    | NPG                  | 10:1        | xylene        | -                      | A1                    | <0.5%           | 13.1%       |
| 6       | MDI                    | HPN                  | 10:1        | ethyl acetate | 2 dr. DBTL             | A1                    | <0.6%           | 11.0%       |
| 7       | MDI                    | diethylene glycol    | 10:2        | ethyl acetate | 2 dr. DBTL             | A3                    | <0.5%           | 12.7%       |
| 8       | MDI                    | HPN                  | 10:2        | ethyl acetate | -                      | A4                    | <0.5%           | 10.7%       |
| 9       | TDI                    | ethylene glycol      | 10:1        | ethyl acetate | 2 dr. DBTL             | A5                    | <0.6%           | 19.7%       |
| 10      | MDI                    | 1,2-propylene glycol | 10:4        | ethyl acetate | DBTL                   | A6                    | <0.8%           | 13.2%       |
| 11      | MDI                    | 1,2-propylene glycol | 10:2        | ethyl acetate | DBTL                   | A7                    | <0.6%           | 13.9%       |

|    |     |                      |      |               |      |    |       |       |
|----|-----|----------------------|------|---------------|------|----|-------|-------|
| 12 | MDI | 1,2-propylene glycol | 10:2 | ethyl acetate | DBTL | A8 | <0.6% | 19.2% |
|----|-----|----------------------|------|---------------|------|----|-------|-------|

Notes to the table:

- 1) NPG: neopentyl glycol, HPN: neopentyl glycol hydroxypivalate
- 2) dr.: drops, DBTL: dibutyltin dilaurate
- 3) Methods of working up:
- 5 A1: isolation after precipitating the reaction mixture during synthesis
- A2: as A1, followed by crystallising out in a refrigerator to complete the precipitation
- A3: as A1, filtrate precipitated with hexane
- 10 A4: crystallisation in refrigerator, precipitation with hexane
- A5: as A1, then filtrate treated with hexane
- A6: precipitated and washed with petrol
- A7: precipitated and washed with petrol and washed
- 15 with chlorobenzene

As can be seen from the table, the monomer residues can be reduced to less than 0.5 wt.% by subsequent recrystallising/washing of the high molecular-weight

20 diisocyanate in aprotic solvents.

**2. Reaction of the high molecular-weight diisocyanates with polyols**

25 Example 13:

The high molecular-weight diisocyanate of example 11 was reacted by a known method with the hydroxyfunctional polyester Dynacoll 7380 (Creanova, polyester of dodecanedioic acid and 1,6-hexanediol, OH value 30)

30 (characteristic number 2.2). The resulting PU prepolymer had an NCO content of 1.97 wt.% (theoretical value 2.01 wt.%) and a viscosity of 24.8 Pa.s at 130°C. The residual monomer content was <0.1 wt.%. This product displayed good properties as a reactive hot melt adhesive.

Example 14:

The high molecular-weight diisocyanate of example 12 was reacted with Dynacoll 7380 (characteristic number 2.2) by the same method as example 13. NCO content 2.1 wt.%  
5 (theoretical value 2.16 wt.%), viscosity 9.6 Pa.s at 130°C. The residual monomer content was <0.1 wt.%. This product also displayed good properties as a reactive hot melt adhesive.

10 Example 15 (comparison):

For comparison purposes, a standard prepolymer for a PU hot melt adhesive consisting of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate was reacted with Dynacoll 7380  
(characteristic number 2.2). NCO content 2.31 wt.%  
15 (theoretical value 2.35 wt.%), viscosity 4.5 Pa.s at 130°C. The residual monomer content was determined as 2.8 wt.%. While it is true that the compositions according to the invention have a somewhat higher melt viscosity compared with the comparison product, this does not impair their  
20 use as hot melt adhesives. The substantial advantage compared with the prior art is the substantially reduced content of monomeric diisocyanate in the hot melt adhesive according to the invention.

25 Example 16:

In the same way, a high molecular-weight diisocyanate was made from a polypropylene glycol with Mn = 880 and diphenylmethane diisocyanate, from which the monomeric MDI  
was then removed to the extent that a residual monomer  
30 content of 0.1% resulted. A hot melt adhesive was produced from 100 parts of a polyol mixture for a standard polyurethane hot melt adhesive (QR 6202, Henkel) with an average OH value of 32.5 and 76.5 parts of the aforementioned high molecular-weight diisocyanate.

35

Example 17:

In the same way, a hot melt adhesive was made from 100 parts of a polyol mixture with an average hydroxyl value of 32.5, 6 parts ethylene vinyl acetate copolymer (vinyl acetate content 28%) and 66.7 parts of the aforementioned high molecular-weight diisocyanate.

Example 18:

2 wt.% tris(6-isocyanatohexyl) isocyanurate - HDI trimer, residual monomer content 0.2% - was subsequently mixed into the hot melt adhesive according to example 16.

Example 19:

In the same way as in example 18, 2 wt.% HDI trimer was mixed into the hot melt adhesive of example 2.

15

Test of suitability for application

The hot melt adhesives of examples 16 and 18 were tested in comparison with a standard hot melt adhesive from the prior art (PURMELT QR 6202, Henkel), comparative example 20 21, for their suitability for the film coating of MDF\* (medium-density fibres). The results are summarised in table 2 which follows.

Table 2

| Processing                  | Example 16 | Example 21 |
|-----------------------------|------------|------------|
| Roller temperature:<br>[°C] | 150        | 150        |
| Cobwebbing:                 | very good  | very good  |
| Wetting:                    | 1-2        | 1-2        |
| Wetting profile:            | 1-2        | 1-2        |
| Other:                      |            |            |

| Test:                                       | Example 16 | Example 21 |
|---|------------|------------|
| Initial strength of PVC film:               | 3.5        | 3.88       |
| Initial strength of veneer:                 | 2.5        | 2.75       |
| Initial strength of CPL:                    | 2.75       | 3.0        |
|   |            |            |
| PVC film adhesion:                          | 1.75       | 1.75       |
| Veneer adhesion:                            | 1.75       | 1.75       |
| CPL adhesion:                               | 1.75       | 1.75       |
|   |            |            |
| Thermal stability of PVC film: [°C]         | 148.2      | >150       |
| Thermal stability of veneer: [°C]           | 150.0      | >150       |
| Thermal stability of CPL: [°C]              | 148.2      | >150       |
|   |            |            |
| Low-temperature stability of PVC film: [°C] | <-30       | <-30       |
| Low-temperature stability of veneer: [°C]   | <-30       | <-30       |
| Low-temperature                             | <-30       | <-30       |



|                        |  |  |
|------------------------|--|--|
| stability of CPL: [°C] |  |  |
|------------------------|--|--|

The strengths were evaluated by the German school system of marking, with 1 = very good to 5 = unsatisfactory.

As can be seen from the table, the initial strengths of the adhesive according to example 16 are evaluated as significantly better than those of a commercial hot melt adhesive for the same application. Only the thermal  
5 stability is lower than with the conventional hot melt adhesive.

When using the adhesive according to the invention as in example 18, the initial strength is also clearly better  
10 compared with comparative example 21, i.e. the heat resistance reaches values of >150°C and thus contains a clear improvement compared with example 16. In other words, the requirements both for a very low content of volatile, low molecular-weight diisocyanates and for good  
15 adhesion and thermal stability properties are met in this case.

For a window profile coating (primed PVC profile with PVC film), hot melt adhesives from examples 17 and 19 were  
20 comparatively tested with a hot melt adhesive from the prior art for this application. The commercial hot melt adhesive from the prior art was PURMELT QR 5300 (Henkel), comparative test 20. The test results are compiled in table 3.

Table 3

| Example | Profile temperature [°C] | Peel strength [N/mm] after |     |     |       |       |       |
|---------|--------------------------|----------------------------|-----|-----|-------|-------|-------|
|         |                          | 10 min                     | 1 h | 4 h | 1 d   | 2 d   | 7 d   |
| 17      | 20                       | 0.3                        | 0.4 | 0.8 | 2.8   | 2.9   | 3.1   |
| 19      | 20                       | 0.7                        | 1.7 | 1.7 | 3.2   | 3.7FR | 4.2FR |
| 20      | 20                       | <0.1                       | 0.1 | 0.9 | 2.7   | 4.3FR | 4.7FR |
| 17      | 53                       | 0.6                        | 0.9 | 1.0 | 3.2   | 2.9   | 3.1   |
| 19      | 50                       | 1.5                        | 1.9 | 1.7 | 3.2   | 3.6FR | 4.3FR |
| 20      | 50                       | 1.1                        | 1.3 | 1.4 | 3.6FR | 3.9FR | 3.8FR |

Evaluation of results:

5 The hot melt adhesive according to example 17 displays  
very good processing properties, good wetting on the  
substrates, cobwebbing on peeling and a somewhat higher  
initial peel strength than comparative example 20 from the  
prior art. In the course of the chemical curing reaction,  
10 however, the desired film tear without peeling (FR) is not  
achieved in example 17. In example 19 according to the  
invention, not only are high initial peel strengths  
achieved, but the desired film tear is also achieved after  
advanced curing of the hot melt adhesive. Here too, the  
15 adhesion-improving additive according to the invention  
brings about clearly improved adhesive properties,  
combined with the absence of volatile, low molecular-  
weight monomeric diisocyanates.

20 It is clear from the above results that, while it is true  
that the hot melt adhesives according to examples 17 and  
18 have excellent properties in respect of their low  
content of monomeric, volatile diisocyanates, their  
adhesion properties are inferior compared with commercial  
25 hot melt adhesives based on conventional, low molecular-  
weight diisocyanates. The hot melt adhesive compositions  
according to examples 18 and 19 display adhesion  
properties equally as good as the conventional hot melt  
adhesives of the prior art, and in addition, they have the  
30 low content of volatile monomeric diisocyanates.

**Claims**

1. A reactive polyurethane adhesive/sealant composition based on reaction products of polyols and high  
5 molecular-weight diisocyanates, which by reaction of diols with an average molecular weight (number average Mn) of less than 2000 with monomeric diisocyanates with a molecular weight of less than 500, wherein the high molecular-weight diisocyanates  
10 used contain no more than 10 wt.% monomeric diisocyanate before their reaction with the polyol(s).
  
2. A composition as claimed in claim 1, wherein the  
15 monomeric diisocyanate is selected from the group of all isomers of tolylene diisocyanate (TDI), either as a pure isomer or as a mixture of several isomers, 1,5-naphthalene diisocyanate, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, 2,4'-diphenylmethane diisocyanate and  
20 mixtures thereof, xylene diisocyanate (XDI), 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate (H<sub>12</sub>MDI), 1-isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethyl diisocyanate (isophorone diisocyanate, IPDI),  
25 cyclohexane 1,4-diisocyanate, hydrogenated xylylene diisocyanate (H<sub>6</sub>XDI), 1-methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexane, hexane-1,6-diisocyanate (HDI), m- or p-tetramethylxylene diisocyanate (m-TMXDI, p-TMXDI) or mixtures of the above diisocyanates.

3. A composition as claimed in claim 1, wherein the diols are selected from the group of C2-C18 alkanediols including the isomers, such as e.g. ethylene glycol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, 2,2-dimethyl-1,3-propanediol, 2-methylpropanediol, 1,6-hexanediol, 2,4,4-trimethyl-1,6-hexanediol, 2,2,4-trimethyl-1,6-hexanediol, 1,4-cyclohexane-dimethanol, diethylene glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, dipropylene glycol, tripropylene glycol, tetrapropylene glycol, poly(oxytetramethylene) glycol with a molecular weight of up to 650, alkoxylation products of bisphenol A, alkoxylation products of bisphenol F, of isomeric dihydroxyanthracenes, of isomeric dihydroxynaphthalenes, of pyrocatechol, of resorcinol, of hydroquinone with up to 8 alkoxy units per aromatic hydroxy group or mixtures of the above diols.
4. A composition as claimed in claims 1 to 3, wherein one or more di- or trifunctional polyethylene glycols, polypropylene glycols, random or block copolymers of ethylene oxide and propylene oxide, poly(oxytetramethylene) glycols, linear or branched polyester polyols, poly- $\epsilon$ -caprolactones, hydroxyfunctional polybutadienes or the hydrogenation products thereof, hydroxyfunctional poly(meth)acrylates or mixtures of the above polyols are used as the polyol, the number average of the molecular weight of the polyol(s) being 400 to 20000, preferably 1000 to 6000.
5. A composition as claimed in claims 1 to 4, wherein the compositions contain migratory polyisocyanates to promote the adhesion, the polyisocyanates having a substantially lower vapour pressure than diphenylmethane diisocyanate.

6. A composition as claimed in claim 5, wherein the migratory, adhesion-promoting polyisocyanates are selected from thiophosphoric acid tris(p-isocyanatophenyl ester), triphenylmethane-4,4',4"-triisocyanate, isomeric trifunctional homologues of diphenylmethane diisocyanate (MDI), especially isocyanato-bis((4-isocyanatophenyl)methyl)benzene, 2-isocyanato-4-((3-isocyanatophenyl)methyl)-1-((4-isocyanatophenyl)methyl)benzene, 4-isocyanato-1,2-bis((4-isocyanatophenyl)methyl)benzene, 1-isocyanato-4-((2-isocyanatophenyl)methyl)-2-((3-isocyanatophenyl)methyl)benzene, 4-isocyanato- $\alpha$ -1-(o-isocyanatophenyl)- $\alpha$ -3(p-isocyanatophenyl)-m-xylene, 2-isocyanato-(o-isocyanatophenyl)- $\alpha'$ -(p-isocyanatophenyl)-m-xylene, 2-isocyanato-1,3-bis((2-isocyanatophenyl)methyl)benzene, 2-isocyanato-1,4-bis((4-isocyanatophenyl)methyl)benzene, isocyanatobis((isocyanatophenyl)methyl)benzene, 1-isocyanato-2,4-bis((bis((4-isocyanatophenyl)methyl)-benzene and adducts of diisocyanates and low molecular-weight triols, especially the adducts of aromatic diisocyanates and triols, such as e.g. trimethylolpropane or glycerin, the biuretisation product of hexamethylene diisocyanate (HDI), the isocyanuratisation product of HDI, the trimerisation products of isophorone diisocyanate (IPDI) or mixtures of the above polyisocyanates.
7. A process for the production of a composition as claimed in one of the preceding claims, wherein
- in a first step, the diol component is reacted with a stoichiometric excess of monomeric diisocyanate to give a high molecular-weight diisocyanate,
  - this is precipitated out of the reaction mixture, optionally by adding a non-solvent for the high molecular-weight diisocyanate,

- c) freed from unreacted monomeric diisocyanate by filtration or centrifugation and
- d) in a second step this high molecular-weight diisocyanate is reacted with a polyol so that a reactive prepolymer with isocyanate terminal groups is formed.
- 5
8. A process for the production of a composition as claimed in one of the preceding claims, wherein
- 10 a) in a first step, the diol component is reacted with a stoichiometric excess of monomeric diisocyanate to give a high molecular-weight diisocyanate,
- b) the excess monomeric diisocyanate is removed from the reaction mixture by distillation, and
- 15 c) in a second step this high molecular-weight diisocyanate is reacted with a polyol so that a reactive prepolymer with isocyanate terminal groups is formed.
- 20
9. A process for the production of a composition as claimed in one of the preceding claims, wherein
- a) in a first step, the diol component is reacted with a stoichiometric excess of monomeric
- 25 diisocyanate to give a high molecular-weight diisocyanate,
- b) the excess monomeric diisocyanate is removed from the reaction mixture by selective extraction and
- 30 c) in a second step this high molecular-weight diisocyanate is reacted with a polyol so that a reactive prepolymer with isocyanate terminal groups is formed.

10. A process as claimed in claims 7 to 9, wherein the  
adhesion-promoting polyisocyanate as claimed in claim  
5 or 6 is added directly in the second step during  
the production of the reactive prepolymer with  
5 isocyanate terminal groups.
11. A process as claimed in claims 7 to 9, wherein the  
adhesion-promoting polyisocyanate is mixed into the  
prepolymer mixture immediately after the prepolymer  
10 synthesis.
12. A process for the production of a polyurethane  
adhesive composition, wherein an adhesion-promoting  
polyisocyanate as claimed in claim 5 or 6 is added,  
15 by mixing, to a reactive prepolymer with isocyanate  
terminal groups produced by a process as claimed in 7  
to 9 during the formulation of the adhesive  
composition.
- 20 13. A process as claimed in claims 7 to 9, wherein, in  
the second step, the NCO/OH ratio is 1.2:1 to 5:1.
14. A use of a composition as claimed in claims 1 to 13  
as a binder for a reactive one- or two-pack adhesive/  
25 sealant, reactive hot melt adhesive or solvent-based  
adhesive.



**Abstract:**

Polyurethane compositions are produced in a two-step process, wherein, in a first step, a diol component with a 5 molecular weight of less than 2000 is reacted with a monomeric diisocyanate with a molecular weight of less than 500 and the unreacted monomeric diisocyanate is removed from this reaction product and then, in a second 10 step, the resulting high molecular-weight diisocyanate is reacted with a polyol so that a reactive prepolymer with isocyanate terminal groups is formed.

An addition of migratory polyisocyanates having a substantially lower vapour pressure than diphenylmethane diisocyanate improves the adhesion properties of the 15 polyurethane compositions according to the invention.

These reactive polyurethane compositions are suitable for use as binders for reactive one- or two-pack adhesives/ sealants, which can optionally be solvent-based. With a 20 suitable choice of polyols, these compositions are also suitable for the production of reactive hot melt adhesives. A substantial advantage of these compositions compared with known polyurethane compositions is the drastically reduced proportion of monomeric diisocyanates 25 with a molecular weight of less than 500.